

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 186
N° DE SÉRIE : 112

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Roger CHEVREL

Attaché de recherches au C.N.R.S.

Nouveaux composés sulfurés ternaires du molybdène de basse valence, présentant des liaisons molybdène-molybdène sous forme de chaînes ou de clusters octaédriques.

Soutenue le 2 Mai 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. PRIGENT

J. FLAHAUT

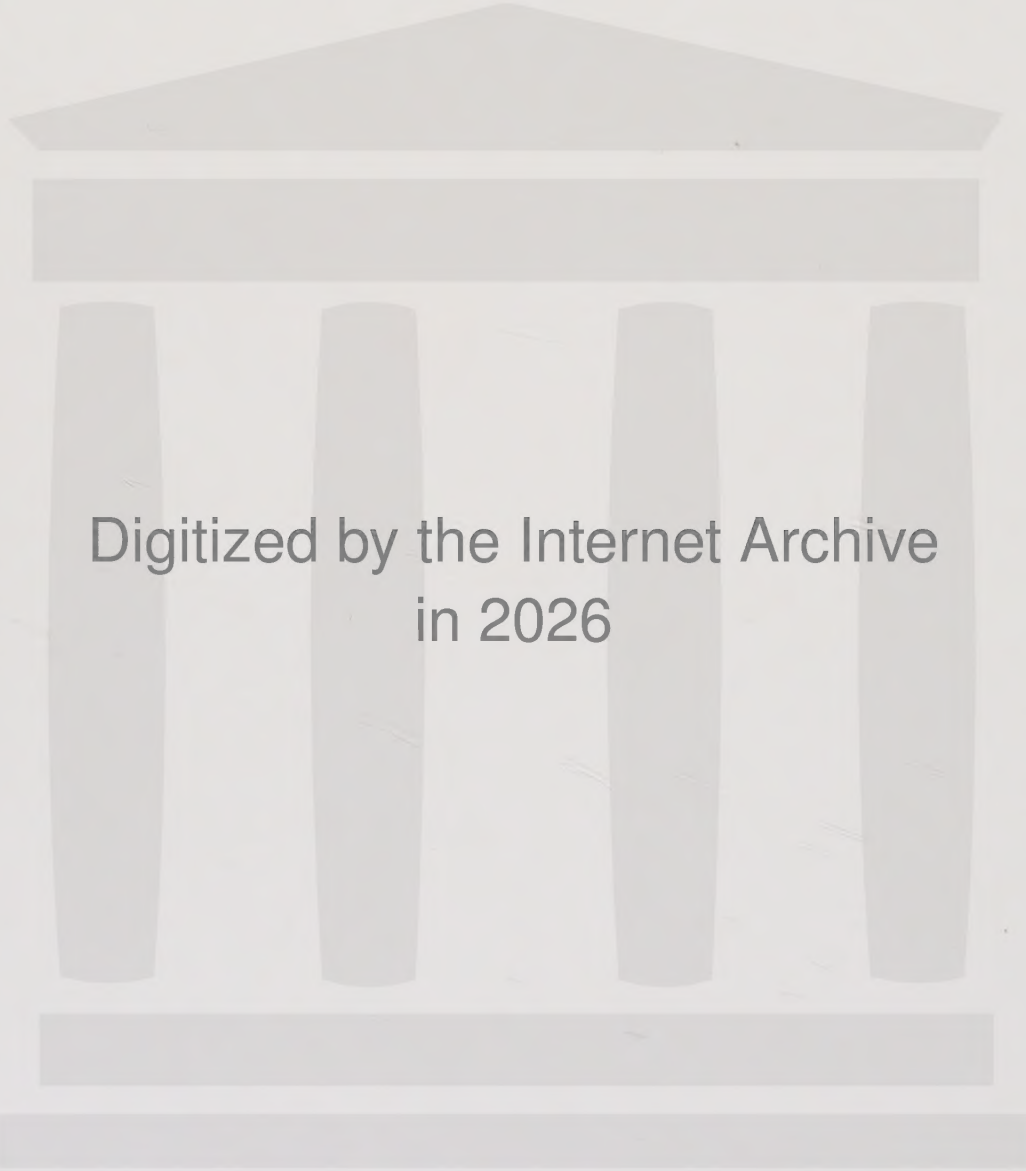
P. HAGENMULLER

J. ROUXEL

D. GRANDJEAN

Président

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0013

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 186

N° DE SÉRIE : 112

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Roger CHEVREL

Attaché de recherches au C.N.R.S.

Nouveaux composés sulfurés ternaires du molybdène de basse valence, présentant des liaisons molybdène-molybdène sous forme de chaînes ou de clusters octaédriques.

Soutenue le 2 Mai 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. PRIGENT

J. FLAHAUT

P. HAGENMULLER

J. ROUXEL

D. GRANDJEAN

Président

Examineurs

UNIV. OF LEIDEN
LIBRARY
1911

THESE

1911

PROF. DR. J. VAN DER
WATER

1911

IN THE FACULTY OF SCIENCE



THESE
1911

1911

1911

UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. TOUGERON J.C.
M. MIGNOT A.
M. HOUDEBINE J.
M. KEANE Michaël

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT P.
M. BOULAYE G.
M. BREEN L.
M. CAMUS J.
M. CONZE P.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST G.
M. ARQUES P.Y.
M. HAEUSLER C.
M. NUSIMOVICI M.

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Chimie

M. VÈNE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.R.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.
M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. MARTIN G.

M. TALLEC A.

Chimie Biologique

M. JOUAN P.
M. DUVAL J.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC J.J.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRÉS G.
Melle GOAS G.
Melle GOAS M.
Mme LEMOINE C.

M. TOUFFET J.

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. BOILLLOT G.

M. HAMEURT J.
M. LARDEUX H.

Philosophie

M. ORTIGUES E.

M. JACQUES F.
M. BEYSSADE J.M.

A Monsieur le Professeur J. PRIGENT

Respectueux hommage de ma profonde gratitude

A mes parents

A ma femme

A mes fils

Avec toute ma reconnaissance et mon affection,

Ce travail a été effectué, sous la direction de Monsieur le Professeur J. PRIGENT, au Laboratoire de Chimie Minérale B de l'Université de RENNES, Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S. . Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à mon travail, et les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur J. FLAHAUT de la Faculté des Sciences Pharmaceutiques de PARIS, qui m'a fait l'honneur de me parrainer auprès du C. N. R. S. après le décès de Madame PATRIE, et qui m'a toujours manifesté un intérêt constant et attentif. Je tiens ici à exprimer une pensée à la mémoire de Madame PATRIE.

Je remercie vivement Monsieur P. HAGENMULLER, Professeur de Chimie Minérale à l'Université de BORDEAUX, Directeur du Service de Chimie Structurale, et Monsieur J. ROUXEL, Professeur de Chimie Minérale à l'Université de NANTES, pour le grand honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je prie Monsieur le Professeur D. GRANDJEAN, qui a bien voulu faire partie de ce jury, de croire à ma reconnaissance pour m'avoir initié aux méthodes de la chimie structurale.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur Marcel SERGENT, Chargé de Recherches au C. N. R. S. , qui m'a guidé dans mon travail, et m'a apporté son aide inlassable, ainsi qu'à Monsieur Joseph GUILLEVIC, Maître-Assistant, pour sa collaboration structurale efficace.

Je remercie tous mes camarades, et spécialement les techniciens du Laboratoire, Mme P. POULAIN, M. J.C. JECADEN M. R. TEXIER, pour l'esprit d'entraide dont ils ont fait preuve lors de la réalisation de ce travail ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie.

NOUVEAUX COMPOSES SULFURES TERNAIRES
DU MOLYBDENE DE BASSE VALENCE,
PRESENTANT DES LIAISONS MOLYBDENE-MOLYBDENE
SOUS FORME DE CHAINES OU DE CLUSTERS OCTAEDRIQUES

S O M M A I R E

INTRODUCTION

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Produits de départ et Synthèse

1-1 Produits de départ

1-2 Synthèse

II - Cristallogénèse

2-1 Synthèse directe

2-2 Méthode de transport en phase gazeuse

2-2-1 Rappel

2-2-2 Appareillage

2-2-3 Manipulations

2-2-4 Agents de transport utilisés

2-3 Méthode de fondant

III - Méthodes d'analyse

3-1 Analyse radiocristallographique sur poudre

3-2 Analyse radiocristallographique sur monocristal

3-2-1 Méthode de Laue

3-2-2 Méthode du cristal tournant

3-2-3 Méthode de Weissenberg et de précession

3-3 Analyse chimique

3-3-1 Dosage du molybdène

3-3-2 Dosage du soufre

3-4 Détermination des densités

IV - Détermination structurale

4-1 Mesure des intensités

4-2 Correction et traitement des intensités

4-3 Recherche de la structure

V - Détermination de propriétés physiques

5-1 Mesure de la susceptibilité magnétique

5-2 Détermination de la résistivité électrique

5-2-1 Mesure sur poudre

5-2-2 Mesure sur monocristal

5-3 Détermination de la température critique et du champ critique d'un supraconducteur

5-3-1 Rappels généraux sur la supraconductivité

5-3-2 Mesure de la température critique T_c

5-3-3 Mesure du champ critique H_c

PREMIERE PARTIE - COMPOSES TERNAIRES DU MOLYBDENE III :

MMo_2S_4 PRESENTANT DES CHAINES Mo-Mo

INTRODUCTION : Chaînes métal-métal

I - Préparation et stabilité

II - Résultats radiocristallographiques

III - Etude structurale

3-1 Réalisation de la structure

3-2 Résultats et description de la structure

IV - Discussion des résultats structuraux

4-1 Comparaison avec CoMo_2S_4 étudié par Anzenhofer

4-2 Comparaisons structurales

4-2-1 Comparaison avec MoS_2

4-2-2 Comparaison avec Mo_2S_3

4-3 Analogies structurales

4-3-1 avec βMoTe_2 , WTe_2 , $\text{M}_{0,5}\text{NbSe}_2$

4-3-2 avec ReS_2 et ReSe_2

V - Propriétés physiques

5-1 Cristallogénèse

5-2 Susceptibilité magnétique

5-2-1 CrMo_2S_4

5-2-2 FeMo_2S_4

5-2-3 VMo_2S_4

5-2-4 CoMo_2S_4

5-3 Résistivité électrique

5-3-1 Mesures sur poudre frittée

5-3-2 Mesures sur monocristal

5-3-3 Comparaison avec βMoTe_2 , WTe_2 , Mo_2S_3 ,
 ReS_2 et ReSe_2

CONCLUSION

DEUXIEME PARTIE - COMPOSES TERNAIRES DU MOLYBDENE II PRESENTANT LE MOTIF (Mo_6S_8)

INTRODUCTION : Clusters octaédriques Me_6

I - Préparation et domaines d'existence des sulfures ternaires du molybdène divalent

1-1 Généralités

1-1-1 Non stoechiométrie de Mo_3Se_4 et de Mo_3Te_4

1-1-2 Formulations : $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$ ou $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

1-2 Solutions solides $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

1-2-1 Généralités

1-2-2 Préparation des solutions solides

1-2-3 Limites des solutions solides

1-2-4 Solutions solides hexagonales-rhomboédriques

1-2-4-1 Etude détaillée de $\text{Co}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

- 1-2-4-2 Etude de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$
- 1-2-4-3 Etude de $\text{Cu}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$
- 1-2-5 Solutions solides tricliniques admettant une limite hexagonale-rhomboédrique
 - 1-2-5-1 Généralités
 - 1-2-5-2 Etude de $\text{Fe}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$
 - 1-2-5-3 Etude de $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ (M = Mg, Zn, Mn, Cd)
- 1-2-6 Solution solide triclinique $\text{Cr}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$
- 1-3 Thiocomposés
 - 1-3-1 Préparation des sulfures MS
 - 1-3-2 Thiocomposés du plomb et de l'euporium
 - 1-3-2-1 Thiocomposé du plomb
 - 1-3-2-2 Thiocomposé de l'euporium
 - 1-3-3 Thiocomposés M = Ag, Ca, Sn, Sr, Ba

II - Résultats radiocristallographiques

- 2-1 Préparation de cristaux
- 2-2 Solutions solides hexagonales-rhomboédriques
 - 2-2-1 Etude pour M = Co
 - 2-2-2 Etude pour M = Ni
 - 2-2-3 Etude pour M = Cu
- 2-3 Solutions solides tricliniques avec limite hexagonale-rhomboédrique : $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$
 - 2-3-1 Résultat pour M = Fe
 - 2-3-2 Résultats pour M = Mn, Mg, Zn, Cd
- 2-4 Solutions solides tricliniques $\text{Cr}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$
- 2-5 Thiocomposés hexagonaux-rhomboédriques $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$
 - 2-5-1 M = Sn, Pb
 - 2-5-2 M = Ag, Ca, Sr, Ba, Eu.
- 2-6 Conclusion

III - Etude structurale

- 3-1 Motif (Mo_6S_8)
 - 3-1-1 Motif (Mo_6S_8) dans NiMo_3S_4
 - 3-1-2 Motif (Mo_6S_8) dans $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$
- 3-2 Arrangement tridimensionnel des motifs (Mo_6S_8)
- 3-3 Position cristallographique du nickel et du plomb
 - 3-3-1 Site du nickel
 - 3-3-2 Site du plomb

IV - Propriétés chimiques - Préparation de Mo_3S_4

- 4-1 Stabilité aux agents chimiques
 - 4-1-1 A l'air
 - 4-1-2 A l'eau
 - 4-1-3 Aux bases
- 4-2 Stabilité aux acides
- 4-3 Préparation du nouveau sulfure Mo_3S_4
 - 4-3-1 Obtention de Mo_3S_4
 - 4-3-2 Résultats analytiques

V - Etude de Mo_3S_4

- 5-1 Préparation d'un monocristal et détermination de la maille cristalline
- 5-2 Etude structurale
 - 5-2-1 Mesure des intensités
 - 5-2-2 Détermination et affinement de la structure
 - 5-2-3 Description de la structure
 - 5-2-3-1 Motif (Mo_6S_8)
 - 5-2-3-2 Description tridimensionnelle
 - 5-2-4 Discussion de la structure et comparaison structurale.
- 5-3 Propriétés chimiques
 - 5-3-1 Stabilité thermique
 - 5-3-2 Insertion d'élément M, à 450°C

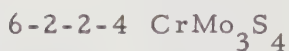
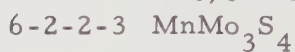
VI - Propriétés physiques

6-1 Variétés allotropiques à basse température

6-2 Susceptibilité magnétique

6-2-1 Elément M diamagnétique

6-2-2 Elément M paramagnétique



6-3 Résistivité électrique

6-3-1 Etude de CrMo_3S_4

6-3-2 Etude de $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$

6-3-3 Etude des phases MMo_3S_4 et $\text{M}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$

6-4 Chaleur spécifique

6-5 Supraconductivité

6-5-1 Température critique supraconductrice

6-5-2 Champ critique

6-5-3 Structure et supraconductivité

6-5-3-1 Généralités

6-5-3-2 Sulfures ternaires du molybdène divalent

CONCLUSION

ANNEXE A

ANNEXE B

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les travaux relatifs aux combinaisons ternaires sulfurées du molybdène de basse valence sont peu nombreux. RUDORFF (1), par action d'un métal alcalin dans l'ammoniac liquide, a préparé des phases d'insertion dans la molybdénite, de formule $M_x MoS_2$ (M = élément alcalin). ESPELUND (2), en 1967, isolait le premier sulfure ternaire de molybdène divalent : $SnMo_6S_7$. Enfin, SERGENT a synthétisé et caractérisé :

- des sulfures ternaires du Mo(III), $MMoS_2$ (M = élément alcalin), dont les propriétés magnétiques révélaient des liaisons Mo-Mo (3) ;
- des sulfures ternaires du Mo(II), tels $Li_2Mo_2S_3$ et $K_2Mo_5S_6$ (4).

Les sulfures de molybdène actuellement connus sont : le trisulfure MoS_3 , amorphe aux rayons X, la molybdénite MoS_2 qui présente un réseau en couches avec le molybdène en site prismatique et des distances Mo-Mo = $3,16 \overset{\circ}{\text{Å}}$, et le sulfure Mo_2S_3 , de préparation difficile (5), stable au-dessus de 610°C (6), et dont la structure a été établie par JELLINEK (7) (8) : le molybdène occupe des sites octaédriques et forme des chaînes planes, régulières et en zig-zag, avec des liaisons Mo-Mo = $2,85 \overset{\circ}{\text{Å}}$, proches de la liaison Mo-Mo dans le métal ($2,725 \overset{\circ}{\text{Å}}$).

On rencontre de telles liaisons Me-Me (Me = élément métallique) sous diverses formes (9), dont nous donnerons quelques

exemples, en notant entre parenthèses les distances moyennes Me-Me en Å.

- paires discrètes Me_2 , dans MoO_2 (2, 51) et MoCl_3 (2, 76) ;
- clusters triangulaires Me_3 , dans $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (2, 52) ;
- chaînes planes, en zig-zag, irrégulières, formant des clusters Me_4 dans ReSe_2 (2, 77), ou régulières dans βMoTe_2 (2, 90) et Mo_2S_3 (2, 85) ;
- clusters octaédriques Mo_6 , dans le chlorure MoCl_2 (2, 61).

On remarque, sur ces exemples, que ces distances sont toujours proches de la distance Me-Me dans le métal, et que ces liaisons apparaissent vers les bas états d'oxydation de ces éléments.

Nous avons cherché à préparer des sulfures ternaires du molybdène de basse valence, dans l'espoir qu'ils présenteraient des liaisons métal-métal et d'intéressantes propriétés physiques.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PRODUITS DE DEPART ET SYNTHÈSE

1-1 Produits de départ

Les préparations des sulfures ternaires du Mo(II) ou du Mo(III) sont réalisées à partir des éléments métalliques M, du molybdène et du soufre, ou bien en utilisant les sulfures MS et quelquefois MoS_2 .

Les métaux M et le molybdène sont utilisés sous forme de poudres ; le soufre, sous forme de cristaux, est un produit Prolabo RP pour analyses. Les métaux : titane, vanadium, de pureté supérieure à 99,5 %, chrome de pureté supérieure à 99 %, étain de pureté 99,9 %, manganèse, sont des produits FLUKA (puriss. ou purum). Le fer, le nickel sont aussi des produits FLUKA "puriss." provenant de la décomposition du nickel-carbonyle et du fer-carbonyle ; le fer a aussi une autre origine : fer MERCK, réduit électrolytiquement, pour analyses ;

le cuivre est un produit MERCK à 99,9 %. Le cobalt est un produit KOCH-LICHT de pureté 2N5, de même que l'argent. Le plomb, de même que les carbonates alcalino-terreux, sont des produits RP pour analyses PROLABO ; le molybdène, de pureté 99,9 % et le soufre sont aussi des produits RP, pour analyses, PROLABO.

Les sulfures MS (M = Pb, Sn, Cd et élément de la première série de transition) sont préparés par union directe des éléments dans un tube de silice scellé sous vide. Le sulfure EuS est préparé à partir de Eu_2O_3 , de pureté 99,99 %. Les sulfures alcalino-terreux sont préparés à partir des carbonates Prolabo, RP, pour analyses.

1-2 Synthèse

Les différents constituants (éléments ou sulfures) sont mélangés intimement sous atmosphère inerte, ou à l'air. Ensuite, le mélange est pastillé sous dix tonnes par cm^2 , et introduit dans un tube de silice scellé sous vide (10^{-2} mm de Hg).

Le pastillage est rendu nécessaire, car, souvent, l'un des constituants s'avère agressif pour le tube de silice (fer, titane, manganèse). De plus, nous ne pouvons protéger le tube réactionnel :

- par un feuillet d'or ou de platine à cause de la présence de soufre ;
- par un film de carbone ou par une nacelle de carbone vitreux à cause de la formation de carbure de molybdène (Mo_2C) dès 1000°C .

Le pastillage tend à éviter le minimum de contact avec le tube réactionnel et assure une meilleure réactivité à l'état solide. De plus, pour éviter tout contact dans le cas des éléments particulièrement agressifs, un préchauffage à basse température, suivi d'un nouveau pastillage, s'est avéré efficace.

Après réaction à l'état solide effectuée entre 1000° et 1200°C , les produits sont soumis à plusieurs traitements thermiques séparés par des broyages. Dans plusieurs cas, une trempe à l'eau s'est avérée nécessaire.

II - CRISTALLOGENESE

Les phases obtenues sont des poudres microcristallines noires, stables à l'air.

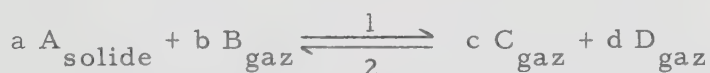
2-1 Synthèse directe

Les synthèses directes à 1180° C donnent, pour certains cations (M = Ni, Co, Fe), de petits monocristaux de taille convenable pour une étude structurale. D'autres monocristaux sont obtenus, soit par chauffage vers 1250° C (limite de la silice), soit par un recuit prolongé de l'ordre de deux semaines (M = Cr).

2-2 Méthode de transport en phase gazeuse

2-2-1 Rappel

Cette méthode a été mise au point par H. SCHAFER (10). Elle s'appuie sur la réaction d'équilibre hétérogène entre un solide et un agent chimique quelconque, les produits de la réaction étant exclusivement gazeux :



Dans un gradient de température convenablement choisi : $\Delta T = T_1 - T_2$, à une température T_1 , l'équilibre de la réaction est déplacé dans le sens 1 ; à une température T_2 , l'équilibre de la réaction est déplacé dans le sens 2 ; généralement, T_1 est une température supérieure à T_2 . Le solide A, sous forme de poudre microcristalline, est placé à une extrémité d'un tube scellé de silice, portée à la température T_1 (11).

La détermination des températures T_1 et T_2 lors de nos réactions de transport restait empirique par manque de données thermodynamiques fondamentales.

2-2-2 Appareillage

La construction d'un four tubulaire à double enroulement a été réalisée au laboratoire par A. PERRIN (12). Le four est constitué de deux enroulements de résistance Kanthal A₁ comportant un point commun central ; ce dernier est obtenu en torsadant une boucle ménagée dans la résistance. Ce procédé évite toute chute de température au centre du four. Le tube réfractaire en Coralun est rainuré avec un pas de 2,5 mm, chaque enroulement faisant 33 cm de longueur. L'isolation thermique de l'ensemble est obtenue à l'aide d'une nappe de Kaowool (fibre silico-alumineuse) de 2 à 3 cm d'épaisseur, puis d'un briquetage de 25 cm environ.

Les températures des deux enroulements sont régulées indépendamment à l'aide d'appareils CORECI P2C5 à modulation rapide (période : 2 secondes). A 1200° C, la régulation se fait au quart de degré.

2-2-3 Manipulations

Le solide microcristallin est pastillé et introduit avec l'agent de transport dans un tube de silice purgé sous azote U, puis scellé sous vide de 10^{-3} mm de mercure à une longueur de 10 cm.

Pendant 24 heures, un gradient de température inverse du gradient de travail est maintenu ; cette précaution, jointe au pastillage, permet de limiter le nombre de germes éventuels.

Le gradient de travail est maintenu entre une et trois semaines ; à la fin de la manipulation, la température est abaissée à raison de quelques dizaines de degrés par heure.

2-2-4 Agents de transport utilisés

Le chlore et le brome sont utilisés comme agent de transport, mais sont difficilement manipulables. Aussi, ces éléments sont-ils introduits par adjonction de quantités calculées de MoX₂ ou de

$\text{Mo}_2\text{S}_5\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (13). Ces solides sont tous stables à l'air ; les deux derniers se décomposent à 400°C en perdant leur halogène.

Par exemple, le transport de CoMo_3S_4 par le brome est réalisé à partir d'un mélange de composition : $\text{Co} + 3-x \text{ Mo} + 4 \text{ S} + x \text{ MoBr}_2$. La quantité x est déterminée de façon à obtenir, dans le tube scellé, à la température de transport, une pression de l'ordre d'une atmosphère ; cette valeur de x est très faible, de l'ordre de 0,075 mmoles pour une mmole de CoMo_3S_4 .

Le gradient de températures utilisé est généralement de 20°C , et la température T_1 d'environ 1170° à 1180°C . Dans nos phases, le transport se fait toujours de la partie chaude vers la partie froide.

2-3 Méthode de fondant

Lorsqu'il n'est pas possible d'obtenir des monocristaux par les deux méthodes précédentes, nous utilisons la méthode de fondant ; elle a donné des résultats pour les combinaisons dérivant d'éléments métalliques M volatils : le fondant est le métal M ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cd}$). Le mélange du fondant et du composé est introduit dans un tube de silice scellé sous vide, placé dans un four vertical, dans la zone la plus froide, à une température de 1000° à 1100°C . Le four possédant un gradient de température permet la convection du flux. La durée de la manipulation est d'environ une semaine ; le refroidissement est de quelques dizaines de degrés par heure. Le flux est alors séparé des cristaux par distillation, dans un four horizontal à gradient de température.

III - METHODES D'ANALYSE

3-1 Analyse radiocristallographique sur poudre

Les produits de réaction sont étudiés par diffraction X

au moyen d'un compteur proportionnel CCR, Théta 60 ; la longueur d'onde utilisée est $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$.

Les angles de Bragg expérimentaux sont corrigés, afin de minimiser les erreurs dues à l'enregistrement, en introduisant de petites quantités de silicium ou de nitrate de plomb comme étalons internes. Les valeurs des angles sont ainsi obtenues avec une précision de l'ordre de 0,02 degré.

3-2 Analyse radiocristallographique sur monocristal

La détermination de la maille, des groupes spatiaux possibles et du groupe de symétrie est réalisée sur monocristal, au moyen des méthodes suivantes :

3-2-1 Méthode de Laue

Un faisceau de rayons X polychromatique est envoyé sur un monocristal orienté de telle sorte qu'un de ses éléments de symétrie (plan miroir ou axe) soit parallèle au faisceau. Le cliché de diffraction met en évidence ces éléments de symétrie et permet de déterminer le groupe de Laue du monocristal.

3-2-2 Méthode du cristal tournant

Le cristal tourne autour d'une rangée directe (u, v, w) perpendiculaire au faisceau de rayons X monochromatique incident. L'enregistrement sur film cylindrique permet d'enregistrer la trace des plans du réseau réciproque perpendiculaire à la rangée (u, v, w). La distance entre ces plans est une fonction directe du paramètre de la rangée directe.

3-2-3 Méthodes de Weissenberg et de précession

Ces deux méthodes sont complémentaires ; elles permettent d'enregistrer, sur le même monocristal, sans qu'il soit décollé,

tout l'espace réciproque sous forme de strates. Les angles et paramètres réciproques, ainsi qu'un angle direct, sont ainsi mesurés. La recherche des extinctions systématiques conduit à la connaissance du mode de réseau, et connaissant le groupe de Laue, permet de déterminer les groupes spatiaux.

Les valeurs des paramètres directs approximatifs, calculées à partir des paramètres réciproques approximatifs, sont alors affinées par méthode de moindres carrés sur CII 10070, à l'aide d'un programme réalisé par J. Y. LE MAROUILLE (14) ; les angles θ et les indices de Miller sont déterminés préalablement sur poudres.

3-3 Analyse chimique

Etant donné la méthode de préparation utilisée (tube scellé), l'analyse chimique n'apporterait qu'une faible précision sur les différents composants, par rapport à la pesée initiale. Notons que lors de nos préparations, nous n'avons jamais observé de variation de masse.

Certains dosages se sont toutefois avérés nécessaires : les produits sont attaqués par fusion alcaline oxydante en tubes scellés, à 450° C, pendant quelques heures. Le mélange oxydant est composé de carbonate de sodium et de nitrate de potassium dans la proportion de 1 KNO_3 pour 2 Na_2CO_3 . Après réaction, le tube est plongé dans l'air liquide et ouvert à la "perle", puis les produits sont mis en solution.

3-3-1 Dosage du molybdène (15)

La solution est d'abord acidifiée par l'acide acétique 4N, puis concentrée pour chasser tout le CO_2 , sans toutefois aller jusqu'à siccité afin d'éviter la formation de chlorhydrate molybdique insoluble. Nous ajoutons un peu d'acétate d'ammonium pour tamponner la solution à un pH de 3, 5 et le volume est complété à 100 cm^3 ; le molybdène est

alors précipité par addition d'une solution chaude de 8-hydroxyquino-
léine à 5 pour 1000 dans l'acide acétique 4N. La solution est filtrée à
chaud sur verre fritté de porosité n° 3 et le précipité jaune obtenu est
lavé à l'eau bouillante.

Ce précipité jaune qui répond à la formule $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$
est séché à l'étuve, à 140° C ; sa masse est multipliée par le facteur
0,2305 pour avoir le poids de molybdène.

3-3-2 Dosage du soufre

Le filtrat obtenu après le dosage du molybdène est porté
longuement à ébullition. L'addition de nitrate de baryum précipite le
soufre sous forme de sulfate de baryum. La solution est chauffée, tout
en la filtrant sur silice frittée de porosité n° 4. Le précipité est séché
à 140° C, à l'étuve, puis porté à 750° C, au four à moufle, pendant
quatre heures.

Les éléments M sont dosés de façon habituelle (gravimé-
trie, colorimétrie) (16). L'analyse de quelques échantillons monocris-
tallins a été effectuée par microsonde électronique de Castaing.

3-4 Détermination des densités

La densité expérimentale est comparée à la densité théo-
rique, calculée à partir des données cristallines, ce qui permet de
déterminer le type de non-stoechiométrie (insertion ou défaut) et de
délimiter le domaine d'existence d'une phase.

Pour déterminer la densité d'un échantillon, il suffit de
connaître sa masse et son volume, à une certaine température. Nous
déterminons ce volume par une méthode hydrostatique mesurant la
poussée d'Archimède que le produit subit de la part d'un liquide de
masse spécifique très bien connue (CCl_4). La méthode utilisée sur des
solides compacts a été étendue, récemment, à des solides pulvérulents

(17). Les échantillons, soigneusement dégazés sous un vide secondaire de 10^{-4} mm de Hg, sont plongés dans le tétrachlorure de carbone dans une enceinte thermostatée.

Les forces, mesurées avec une balance Mettler au dixième de mg, sont corrigées de la contribution due à la nacelle contenant la substance et de la partie immergée de la tige fine de suspension. Dans notre cas, l'erreur absolue sur les mesures de densité est de 2 à 3 pour cent.

IV - DETERMINATION STRUCTURALE

4-1 Mesures des intensités

La mesure des intensités sur monocristal est réalisée sur diffractomètres NONIUS CAD 3 et CAD 4 à la radiation $K\alpha$ du molybdène, au Laboratoire de Cristallographie du Professeur D. GRANDJEAN.

4-2 Correction et traitement des intensités

Parmi les intensités mesurées, seules sont conservées celles répondant au critère $\sigma(I)/I < n$:

- $\sigma(I)$ est l'écart-type ;
- I est l'intensité mesurée ;
- n est un paramètre dépendant du seuil de probabilité auquel nous désirons travailler.

Les intensités mesurées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, de l'absorption (si nécessaire), du facteur d'extinction secondaire, puis sont mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson. Les intensités, grâce à la recherche des équivalentes, sont alors

moyennées et permettent le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

4-3 Recherche de la structure

Tout d'abord, à ce stade, des tests de centrosymétrie portant sur le facteur de structure normalisé E_{hkl} (18) sont utilisés, permettant souvent de choisir entre le cas centrosymétrique et le cas non-centrosymétrique (19) (20).

La recherche d'une hypothèse est basée sur l'interprétation de la fonction de Patterson (méthode de l'atome lourd). A partir de cette hypothèse, les facteurs de structure F_{hkl} sont calculés selon :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_{o_j} \exp - \alpha \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec x_j, y_j, z_j : coordonnées atomiques

$j = 1, 2, \dots, N$: nombre d'atomes

α est défini :

- soit par : $\alpha = (B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$

- soit par : $\alpha = (\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)$

suivant que l'agitation thermique est considérée comme isotrope ou anisotrope.

Le terme f_{o_j} est calculé par VAND et al. (21) et les constantes sont tabulées par MOORE (22).

Les facteurs de structure calculés et observés sont comparés dans le facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - K |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

F_o = facteur de structure observé

F_c = facteur de structure calculé

$$K = \frac{\sum_{hkl} |F_o|}{\sum_{hkl} |F_c|} = \text{constante d'échelle}$$

L'affinement de la structure est réalisé par moindres carrés à l'aide du programme SFLS 5 (23) ; il est basé sur la minimisation de la fonction :

$$D = \sum_h \omega_h (|F_o(h)| - K |F_c(h)|)^2$$

où ω_h est la pondération affectée à l'observation.

Les erreurs de mesures sur diffractomètre rendent nécessaire l'utilisation de schémas de pondération correctement adaptés. L'affinement est conduit sur un schéma du type Ibers décrit par STOUT (24) et repris par KILLEAN (25) (26).

Afin de déterminer si un affinement est significatif, nous utilisons le test de HAMILTON (27). Le R pondéré s'écrit :

$$R_H = \left[\frac{\sum_h \omega_h (|F_o(h)| - K |F_c(h)|)^2}{\sum_h \omega_h |F_o(h)|^2} \right]^{1/2}$$

L'utilisation des synthèses de Fourier et Fourier différence entre les différents affinements permet de rechercher les autres atomes.

La réalisation d'une étude structurale nécessite l'emploi d'un ordinateur (CII 10070) pour les nombreux calculs précédents. La chaîne de programmes utilisée est celle construite par J. Y. LE MAROUILLE du Laboratoire de Cristallochimie (14).

V - DETERMINATION DE PROPRIETES PHYSIQUES

5-1 Mesure de la susceptibilité magnétique (28)

Les mesures de susceptibilité magnétique sont effectuées selon la méthode de Faraday. Le principe de la méthode est le suivant : soit une masse m d'une substance. Plaçons cette substance dans un gradient de champ magnétique $\frac{\partial H}{\partial x}$ de direction donnée, cette substance est soumise à une force magnétique F selon cet axe :

$$F = m \chi H \frac{\partial H}{\partial x}$$

χ est la susceptibilité magnétique de la substance.

La difficulté d'une mesure directe de la force F provient de la détermination précise du produit $H \frac{\partial H}{\partial x}$.

Les pièces polaires de l'électro-aimant peuvent être taillées de sorte que le produit $H \frac{\partial H}{\partial x}$ soit constant dans un domaine de direction x important ; sinon, des conditions expérimentales rigoureusement reproductibles permettent la mesure de F lorsque $H \frac{\partial H}{\partial x}$ passe par un maximum.

La susceptibilité magnétique de la substance est déterminée par comparaison avec la susceptibilité χ_o d'une substance étalon (sel de Mohr ou sulfate de cuivre).

$$H \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{F}{m\chi} = \frac{F_o}{m_o \chi_o} \quad \text{d'où} \quad \chi = F \frac{m_o \chi_o}{m F_o}$$

De 86° K à 300° K, les mesures sont faites sous une pression d'hélium de 300 mm de mercure, dans un cryostat à azote liquide à chauffage interne, à l'aide d'une balance Cahn électromagnétique. Au-dessus de 300° K, le cryostat est remplacé par un micro-four couplé avec une balance et une régulation de température Setaram. Les valeurs des forces sont mesurées avec une précision de l'ordre de 1/100. Les températures sont mesurées à ± 1 degré. L'électro-aimant alimenté par un redresseur stabilisé permet de travailler jusqu'à 8000 Gauss.

5-2 Mesure de la résistivité électrique

Dans le cas d'un matériau semi-conducteur, les mesures de résistivité électrique permettent de déterminer la position des niveaux d'impuretés dans la bande interdite du matériau, à partir de la relation :

$$\rho = \rho_o \exp \frac{\Delta E}{2kT}$$

où ΔE est l'énergie d'activation en eV.

Les mesures de résistivité sont faites sous atmosphère neutre d'azote, la gamme des températures explorée s'étend de 80° K à 500° K.

Dans le but d'éliminer une éventuelle tension thermoélectrique pouvant apparaître aux bornes de l'échantillon par suite de l'existence accidentelle d'un gradient de température entre ses extrémités, une inversion automatique et périodique du sens de passage du courant est utilisée.

5-2-1 Mesure sur poudres

Les poudres sont pastillées sous forme cylindrique, puis frittées à 1000° C. La cellule de mesure se compose essentiellement de deux électrodes cylindriques d'amenée de courant I . La détermination de la tension V aux bornes de ces électrodes permet d'accéder à la résistivité du matériau. Afin de minimiser les résistances de contact, les parties portantes de l'électrode sont dorées et les surfaces correspondantes de l'échantillon ont reçu un dépôt d'or par évaporation sous vide (29).

5-2-2 Mesure sur monocristal

Dans le cas de monocristaux en forme de plaquettes, nous utilisons deux types de cellule. Pour les mesures dans le sens longitudinal, l'échantillon repose, à chacune de ses extrémités, sur un support en laiton recouvert d'une mince couche d'or servant également d'amenée de courant. Les prises de potentiel s'effectuent par l'intermédiaire de boules d'or s'appliquant sur des dépôts d'or réalisés au préalable sur l'échantillon, par évaporation sous vide.

Une cellule spéciale est conçue pour les mesures de résistivité dans le sens transversal, compte tenu de la fragilité et de l'épaisseur des monocristaux. Les prises de contact et la tenue mécanique de l'échantillon sont assurées par pincement contrôlé du mono-

cristal entre deux boules d'or. Celles-ci sont actionnées par l'intermédiaire de bras articulés solidaires d'un dispositif destiné à exercer une pression ajustable sur l'échantillon (figure 1).

Les mesures de résistivité électrique sont réalisées au Laboratoire du Groupe d'Electronique et de Physique des Matériaux de RENNES.

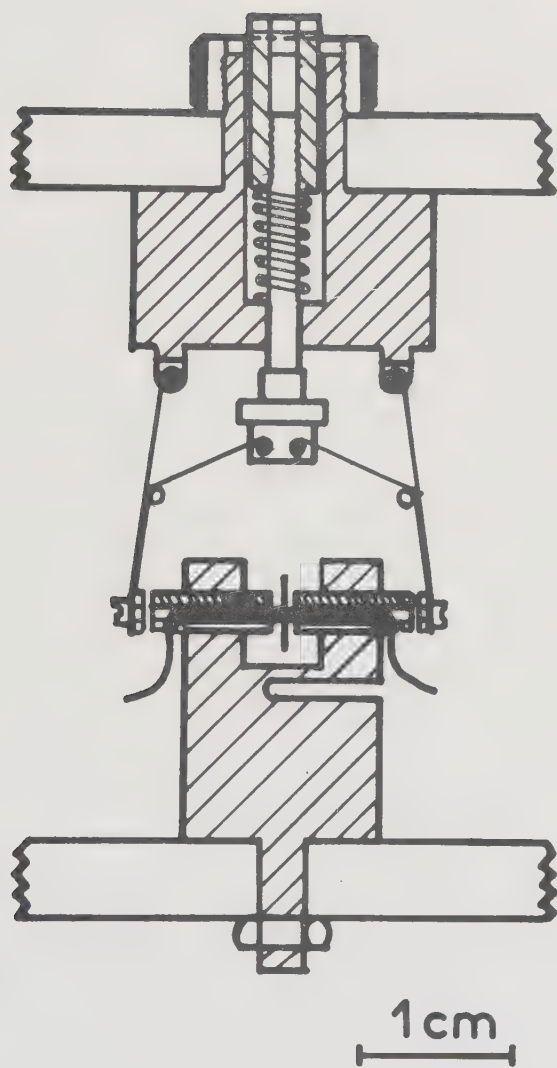
5-3 Détermination de la température critique et du champ critique d'un supraconducteur

5-3-1 Rappels généraux sur la supraconductivité (30)

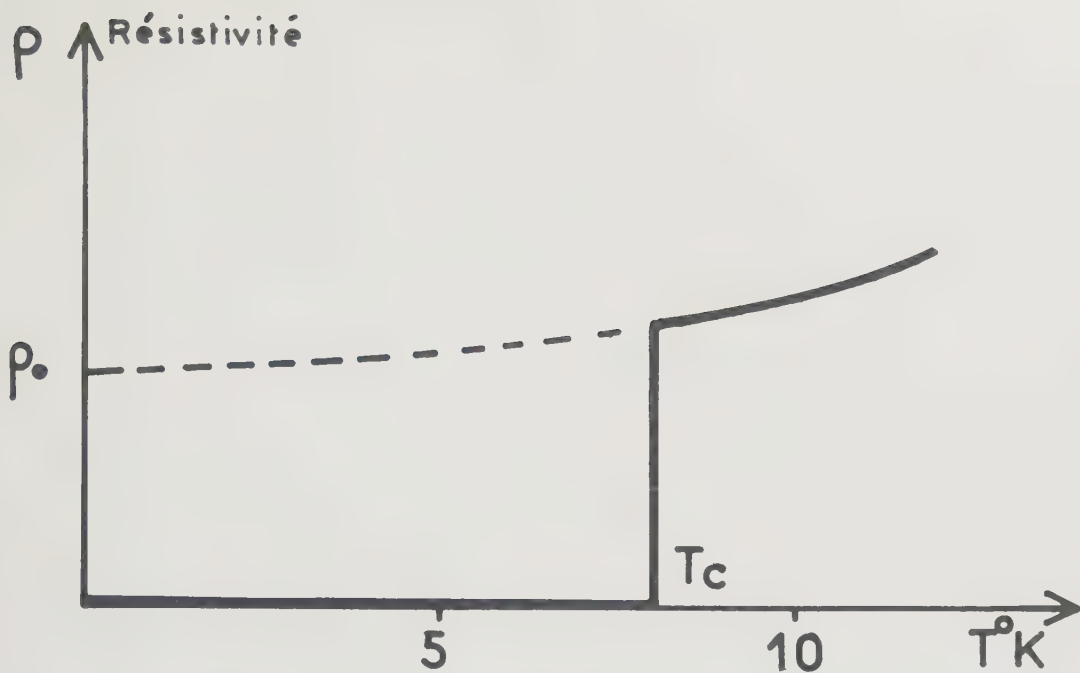
Des études récentes ont montré que les électrons de la plupart des éléments métalliques subissent, à basse température, une transition vers un état d'ordre plus élevé : elle se traduit quand on abaisse la température par une chute brutale de la résistivité à une certaine température T_c , appelée température critique, au-dessous de laquelle on a une résistivité nulle. On donne à ces métaux le nom de supraconducteurs. Il est à rappeler que, dans un conducteur normal, la résistivité à 0° K tend vers une résistivité limite $\rho_0 \neq 0$, appelée résistivité résiduelle (figure 2a).

Le caractère de cette transition à l'état supraconducteur est brutal ($\Delta T \sim 0,01^\circ \text{ C}$) et total (pas de résistivité résiduelle).

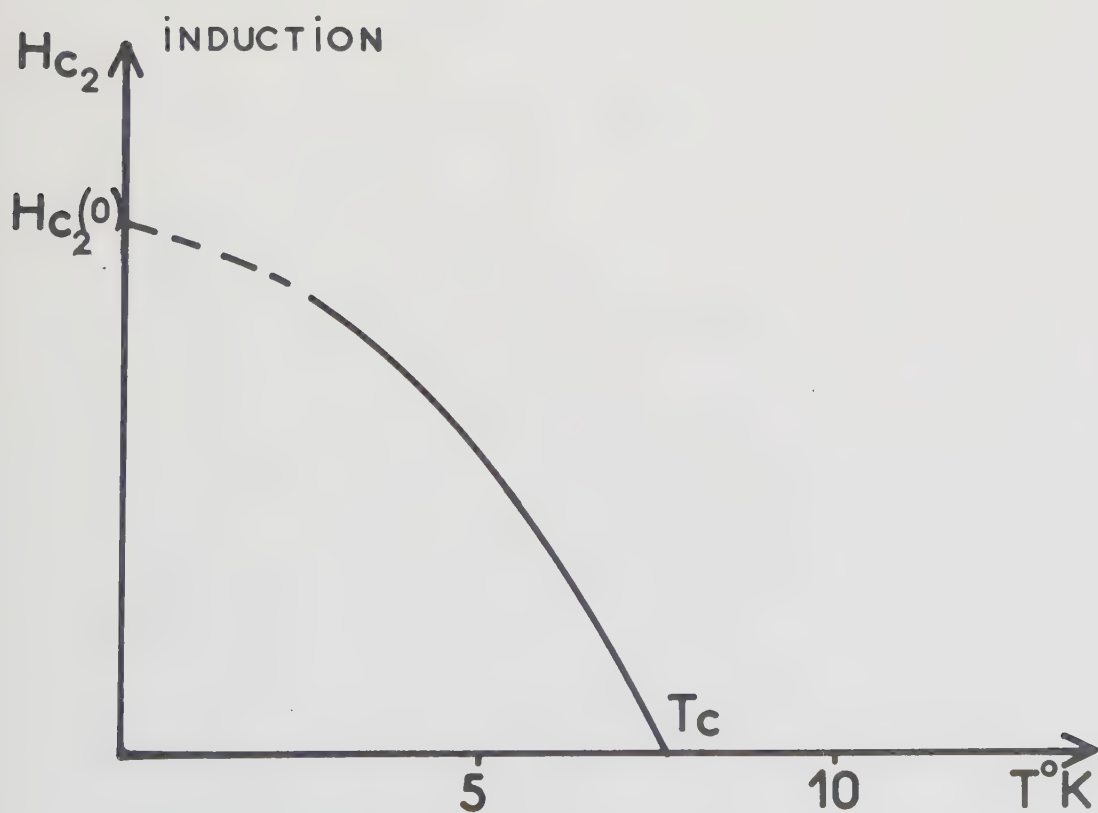
Une autre propriété, indépendante de la précédente, apparaît à l'état supraconducteur. Dans un champ magnétique extérieur, à la transition à l'état supraconducteur, les lignes d'induction sont "expulsées", et l'induction à l'intérieur du supraconducteur est nulle ; c'est l'effet Meissner. La perméabilité magnétique du composé est alors nulle, donc la susceptibilité magnétique est égale à -1 , et le supraconducteur se comporte comme un corps diamagnétique parfait. Cette propriété se traduit, quand on abaisse la température, par une chute brutale de la susceptibilité à la température critique.



_ Figure 1 _



-Figure 2(a)- Transition supraconductrice résistive



-Figure 2(b)- Induction critique

L'état supraconducteur est sensible à la présence d'une induction magnétique. A chaque température inférieure à T_c , il existe une induction critique H_c (figure 2b) qui restaure complètement les propriétés normales du métal (courbe en pointillé, figure 2a).

5-3-2 Mesure de la température critique

La mesure est réalisée à l'aide d'un "pont à induction" constitué de deux circuits oscillants. L'échantillon, sous forme de pastille, est introduit dans l'une des bobines. Le principe de la mesure est basé sur la différence de susceptibilité du matériau entre l'état normal et l'état supraconducteur : c'est la transition inductive. Cette différence de susceptibilité magnétique se répercute sur la valeur de la self de la bobine contenant l'échantillon. Auparavant, le pont avait été étalonné à 4,2° K avec un échantillon (Mo_3Re) supraconducteur à 9,95° K. La température critique T_c est déterminée par la "mi-hauteur" de la transition ; les T_c sont données à $\pm 0,05^\circ$ K.

5-3-3 Mesure du champ critique H_c

A une température donnée, pour les supraconducteurs de deuxième espèce, le champ critique H_{c2} est déterminé généralement à l'aide de la courbe de l'aimantation en fonction du champ (31). Si l'aimantation des substances étudiées est trop faible, cette méthode ne permet pas cette détermination ; on utilise alors une autre méthode : en-dessous de 50 kGauss, le champ statique est fourni par une bobine supraconductrice et le champ critique est déterminé en champ fixe, en mesurant, soit la susceptibilité, soit la résistivité, en fonction de la température, ou à température fixe, en mesurant la résistivité en fonction du champ.

Aux températures plus basses que 4,2° K, le champ est donné par une technique de champ pulsé, et le champ critique, à température fixe, est déterminé par la mesure de la résistivité en fonction du champ.

Pendant les mesures résistives, le courant dans l'échantillon est dans l'axe du champ. L'obtention des contacts, en-dessous de $4,2^{\circ}$ K (champ pulsé), est résolue en fixant les fils contre l'échantillon par un moyen mécanique, puis en assurant la conductivité électrique à l'aide de peinture d'argent ; les mesures de résistivité sont alors faites par la méthode des quatre points. Au-dessus de $4,2^{\circ}$ K (champ statique), la forme de la canne de mesure nécessite la soudure des contacts sur les échantillons cylindriques, car les contacts d'amenée du courant servent en même temps de support ; la soudure par un alliage de zinc et d'étain sur les extrémités planes du cylindre est réalisée par ultra-sons. A champ nul, les dispositifs décrits permettent la mesure résistive de la température critique.

En champ statique, la précision sur la mesure de T_c est de $\pm 0,05^{\circ}$ K. En champ pulsé, elle est de $\pm 0,01^{\circ}$ K. La précision de mesure du champ magnétique est de $\pm 0,2$ kGauss, en champ statique; de ± 1 kGauss en champ pulsé pour des champs inférieurs à 100 kGauss et de $\pm 2,5$ kGauss pour des champs supérieurs.

Toutes ces mesures ont été réalisées, sur les sulfures ternaires du molybdène, supraconducteurs, au Laboratoire du Professeur M. PETER, sous la direction du Professeur Ø. FISCHER, à l'Université de GENEVE.

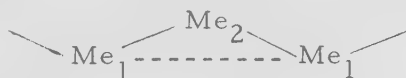
PREMIERE PARTIE

COMPOSES TERNAIRES DU MOLYBDENE III : MMo_2S_4 PRESENTANT DES CHAINES Mo-Mo

INTRODUCTION : CHAINES METAL-METAL

La chimie structurale des composés de basse valence du niobium, du tantale, du molybdène, du tungstène et du rhénium est souvent caractérisée par l'existence de liaisons métal-métal : les chalcogénures de ces éléments (Me) présentent souvent cette liaison sous la forme de chaînes planes, en zig-zag, régulières ou non. Les distances Me-Me sont du même ordre de grandeur que celles qui existent dans le métal.

Les chalcogénures Nb_2Se_3 , Ta_2Se_3 et Mo_2S_3 sont isotypes et présentent, comme $\beta\text{-MoTe}_2$, deux sortes de chaînes régulières, indépendantes, dont les plans sont parallèles à un axe cristallographique ; chacune de ces chaînes est constituée d'atomes Me_1 et Me_2 , cristallographiquement indépendants. Le motif est donc :



Le tableau I-1 donne, sur quelques exemples, les distances $\text{Me}_1\text{-Me}_2$ et $\text{Me}_1\text{-Me}_1$ pour les deux chaînes.

Les chalcogénures Nb_3S_4 et WTe_2 ne possèdent, par contre,

qu'une seule chaîne régulière. Le séléniure ReSe_2 présente, aussi, un seul type de chaîne, mais irrégulière, formée de clusters de quatre atomes Re.

I - PREPARATION ET STABILITE

Les composés MMo_2S_4 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) sont préparés à 1100°C , par synthèse, soit à partir des éléments, soit à partir de la molybdénite MoS_2 et du métal (40). Ces composés sont des poudres microcristallines, noires, stables à l'air. Ils ne sont solubles ni dans la soude concentrée, ni dans les acides chlorhydrique ou sulfurique concentrés et se dégradent lentement dans l'acide nitrique et l'eau régale.

Leurs points de fusion sous atmosphère inerte sont voisins de 1600°C . La synthèse conduit aux phases FeMo_2S_4 et CoMo_2S_4 sous forme monocristalline ; des monocristaux de VMo_2S_4 et CrMo_2S_4 sont préparés par transport en phase gazeuse.

II - RESULTATS RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Les composés MMo_2S_4 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) sont isotypes et cristallisent dans le système monoclinique (groupe de Laue $2/m$). Les extinctions systématiques relevées sur hkl , avec $h + k = 2n + 1$ et sur $h0l$, avec $l = 2n + 1$, sont compatibles avec les groupes spatiaux $\text{C}2/c$ et Cc (41) (42).

Dans une maille monoclinique C centrée, il existe une matrice de transformation permettant de passer d'une maille C (a, b, c, β) à une maille C_1 (a_1, b_1, c_1, β_1), telle que $\vec{a}_1 = -\vec{a}$; $\vec{b}_1 = -\vec{b}$; $\vec{c}_1 = \vec{a} + \vec{c}$; la matrice de passage s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

TABLEAU I-1

	Liaison (Å) $\overset{\circ}{\text{Me}}_1\text{-}\overset{\circ}{\text{Me}}_2$		Distance (Å) $\overset{\circ}{\text{Me}}_1\text{-}\overset{\circ}{\text{Me}}_1$		Références
	1ère chaîne	2è chaîne	1ère chaîne	2è chaîne	
Nb	2, 858		3, 301		(33)
Nb ₂ Se ₃	2, 972	3, 127	3, 434	3, 434	(32)
Nb ₃ S ₄	2, 881		3, 375		(33)
Nb ₃ Se ₄	2, 885		3, 467		(34)
Nb ₃ Te ₄	2, 973		3, 647		(35)
Ta	2, 863				(37)
Ta ₂ Se ₃	2, 920	3, 110	3, 408	3, 408	(32)
Mo	2, 725				(39)
Mo ₂ S ₃	2, 850	2, 870	3, 220	3, 220	(8)
β MoTe ₂	2, 895	2, 901	3, 469	3, 469	(36)
W	2, 733				(39)
WTe ₂	2, 861		3, 496		(36)
Re	2, 740	2, 760			(37)
ReSe ₂	2, 837				(37)
	2, 646		2, 927		
	3, 077		3, 680		

Les paramètres cristallins approximatifs sont déterminés à partir des diagrammes de Weissenberg et de précession. Ils sont affinés par moindres carrés, à partir de la mesure des angles de diffraction sur poudres.

Le tableau I-2 résume les valeurs des paramètres, des densités théoriques et expérimentales, et du nombre de motifs par maille. Le diagramme de diffraction X de FeMo_2S_4 , avec son indexation monoclinique dans la maille C, est donné dans la figure I-1.

Les distances interréticulaires observées et calculées, avec les indices de Miller de la maille C, sont données dans l'Annexe A tableaux I, II, III, IV.

III - ETUDE STRUCTURALE

3-1 Réalisation de la structure

Les déterminations structurales ont été réalisées par J. GUILLEVIC (43), au Laboratoire de Cristallographie du Professeur D. GRANDJEAN. Les monocristaux utilisés provenaient de la synthèse directe.

Les intensités de FeMo_2S_4 sont mesurées sur clichés de Weissenberg, à l'aide d'un microdensitomètre ; 843 réflexions indépendantes sont ainsi traitées.

L'enregistrement de 1390 intensités diffractées de CoMo_2S_4 est effectué sur diffractomètre automatique NONIUS CAD 3.

L'absence d'un centre de symétrie dans FeMo_2S_4 est mise en évidence à l'aide du test de RAMACHANDRAN (44). La détermination de la structure des deux composés est donc faite dans le groupe non-centrosymétrique Cc, la maille utilisée est la maille C_1 .

3-2 Résultats et description de la structure

Après localisation des atomes de molybdène par interpré-

tation de la fonction de Patterson, des atomes de fer ou de cobalt, puis de ceux de soufre par la méthode de l'atome lourd, l'affinement de la structure est réalisé à l'aide d'un programme SFLS 5 (23). Il conduit à un facteur R final et à un facteur pondéré R_H suivants :

FeMo_2S_4	$R = 0,057$ $R_H = 0,062$	CoMo_2S_4	$R = 0,059$ $R_H = 0,058$
---------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------

Les coordonnées relatives des atomes de molybdène, de soufre et de fer (ou de cobalt), ainsi que les facteurs d'agitation thermique équivalents, sont donnés dans le tableau I-3.

Dans les composés MMo_2S_4 ($M = \text{Fe}$ ou Co), le nombre de motifs par maille est $Z = 8$, soit : 8 M, 16 Mo, 32 S. Tous les atomes, dans cette structure (groupe Cc), sont en position générale (4a) :

$$x, y, z ; x, \bar{y}, 1/2+z \quad (0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0)_+.$$

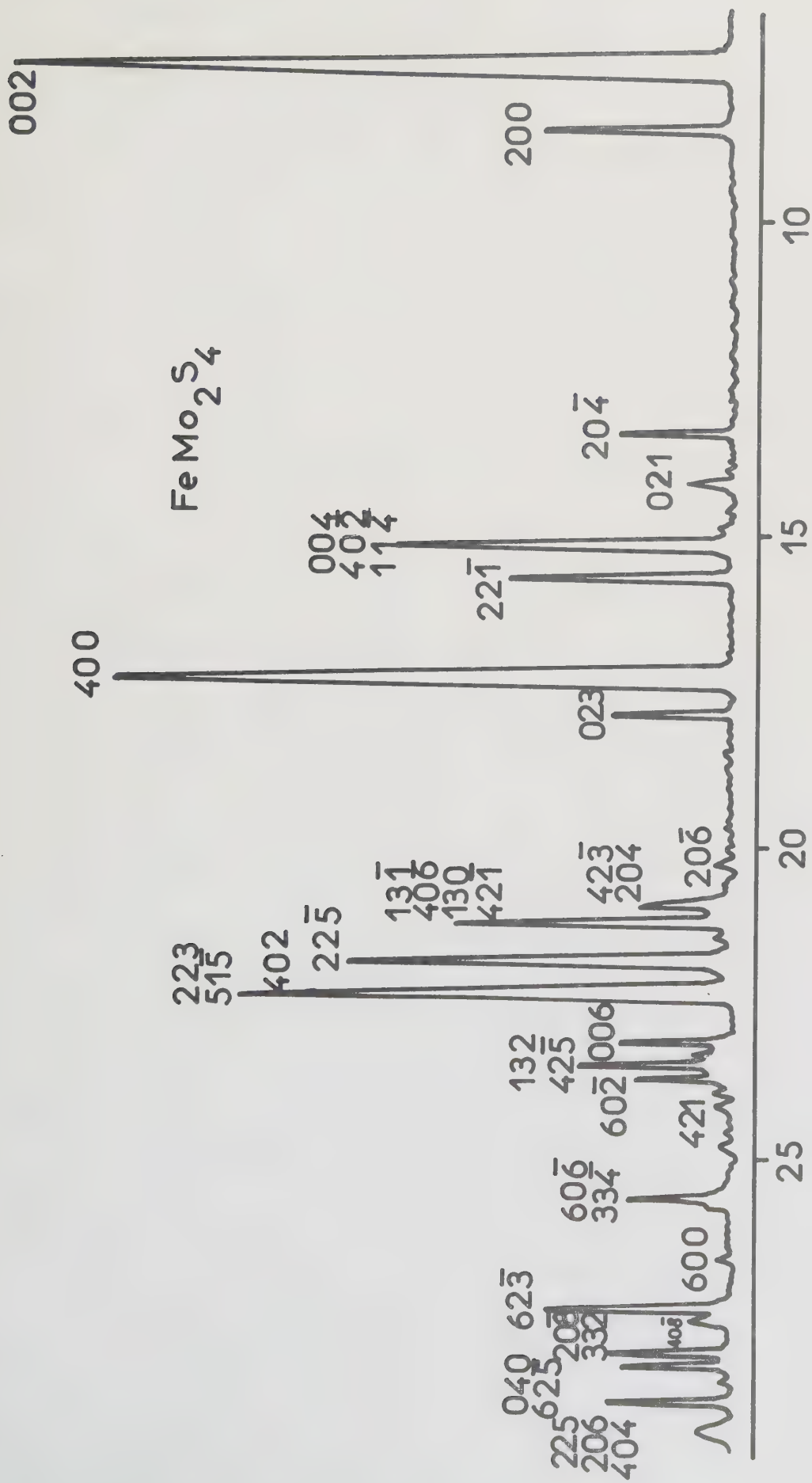
Dans la structure, il y a donc : 2 M, 4 Mo, 8 S, en positions indépendantes (tableau I-3).

Les structures de CoMo_2S_4 et de FeMo_2S_4 étant isotypes, nous décrirons seulement celle du cobalt.

Le squelette est un réseau de soufres hexagonal compact déformé (parallèle au plan (a, b)) (figure I-2). Les atomes de molybdène et de cobalt sont en site octaédrique :

- chaque atome de molybdène est entouré par six atomes de soufre formant un octaèdre déformé : les liaisons Mo-S varient de $2,31 \text{ \AA}$ à $2,62 \text{ \AA}$, et les liaisons S-S de $3,15 \text{ \AA}$ à $3,92 \text{ \AA}$. Les octaèdres (MoS_6) se développent parallèlement aux axes a et b par mise en commun d'une arête (figure I-3) ;

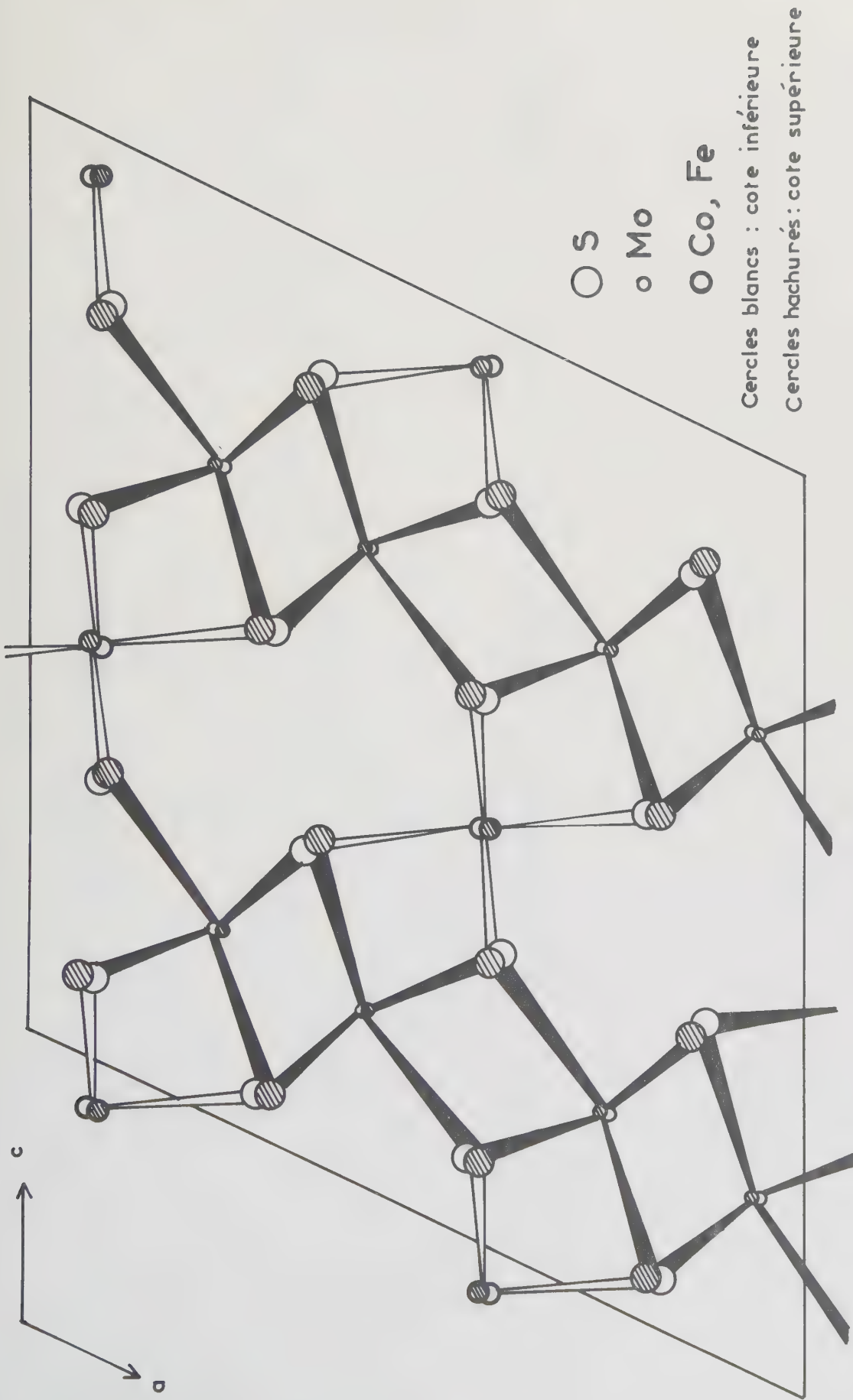
- chaque atome de cobalt est également entouré de six atomes de soufre formant un octaèdre déformé : les liaisons Co-S varient de $2,33 \text{ \AA}$ à $2,50 \text{ \AA}$ ($\overline{\text{Co-S}} = 2,416 \text{ \AA}$), et les liaisons S-S de $3,21 \text{ \AA}$ à $3,67 \text{ \AA}$. Les chaînes d'octaèdres (CoS_6) se développent seulement parallèlement à l'axe b par mise en commun d'une arête (figure I-4). Chaque octaèdre



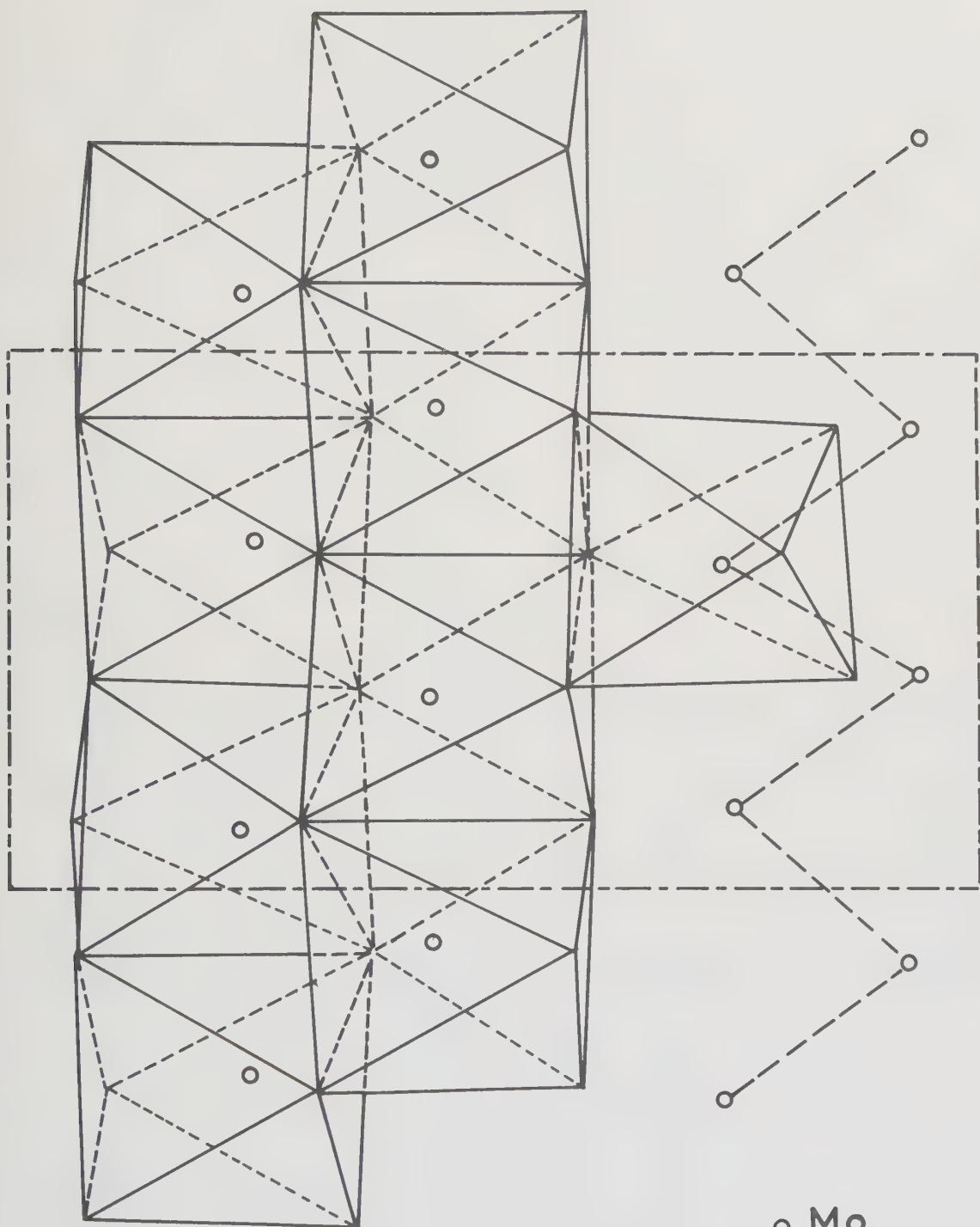
- Figure I1-

TABLEAU I-3

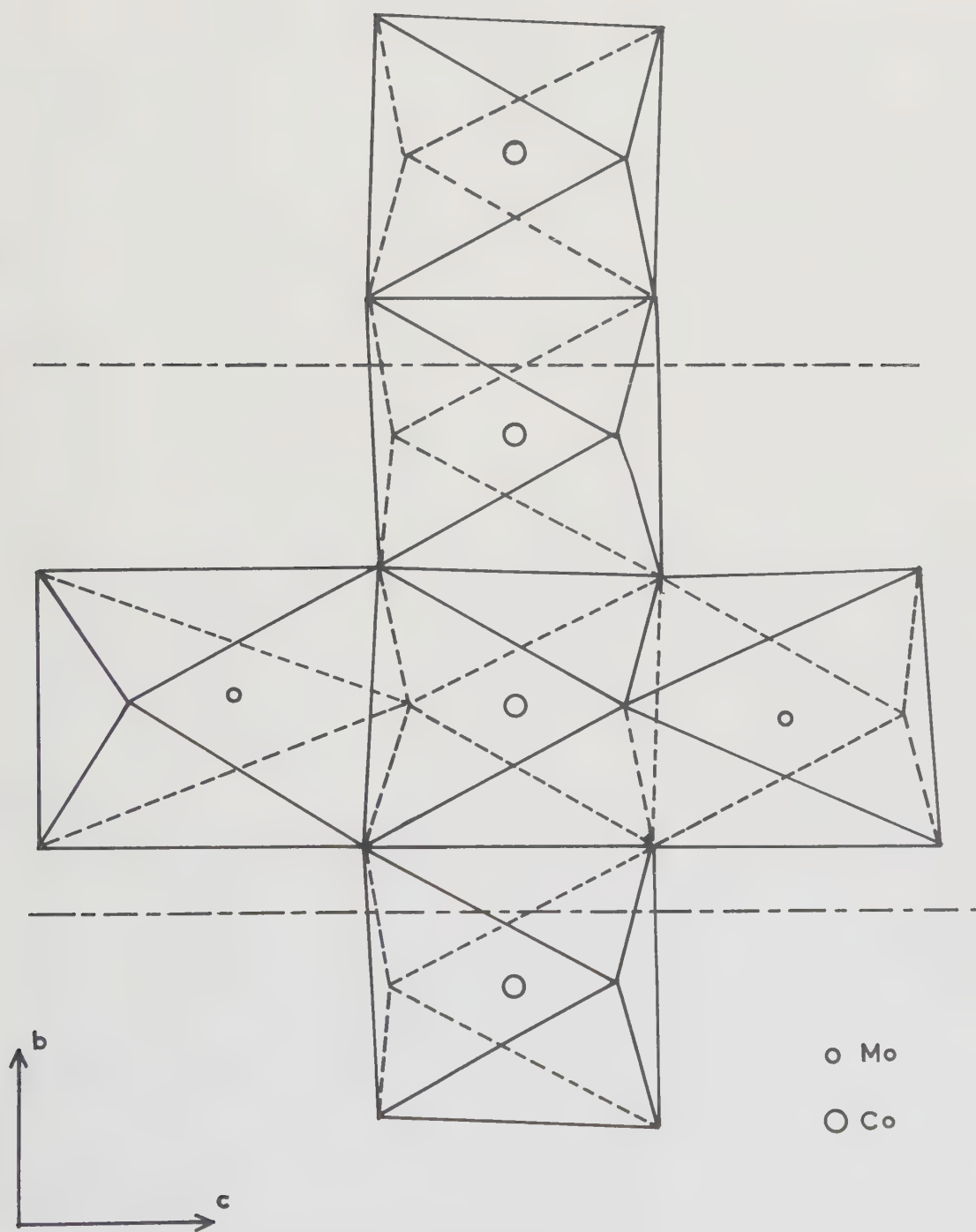
	CoMo ₂ S ₄					FeMo ₂ S ₄			
	x	y	z	B _{eq}		x	y	z	B _{eq}
Mo(1)	0, 7373 (3)	0, 6030 (7)	0, 2053 (3)	0, 45		0, 7367 (3)	0, 603 (4)	0, 2038 (2)	0, 56
Mo(2)	0, 4350 (3)	0, 8970 (7)	0, 1930 (3)	0, 45		0, 4350 (3)	0, 897 (4)	0, 1930 (2)	0, 56
Mo(3)	0, 4296 (3)	0, 3534 (7)	0, 1916 (3)	0, 52		0, 4305 (3)	0, 360 (4)	0, 1926 (2)	0, 65
Mo(4)	0, 7470 (3)	0, 1470 (7)	0, 2080 (3)	0, 52		0, 7475 (3)	0, 151 (4)	0, 2076 (2)	0, 65
Co, Fe(1)	0, 5940 (4)	0, 1246 (19)	-0, 0483 (4)	1, 03		0, 5958 (6)	0, 134 (6)	-0, 0504 (3)	1, 30
Co, Fe(2)	0, 5790 (4)	0, 3810 (19)	0, 4490 (4)	1, 03		0, 5787 (6)	0, 375 (6)	0, 4472 (3)	1, 30
S(1)	0, 2970 (7)	0, 1230 (21)	0, 0498 (7)	0, 67		0, 3034 (6)	0, 125 (8)	0, 0548 (5)	0, 85
S(2)	0, 3720 (7)	0, 8840 (21)	0, 3520 (7)	0, 67		0, 3726 (6)	0, 892 (8)	0, 3464 (5)	0, 85
S(3)	0, 5924 (7)	0, 6285 (21)	0, 3063 (7)	0, 65		0, 5910 (6)	0, 634 (11)	0, 3050 (5)	0, 82
S(4)	0, 5820 (7)	0, 8880 (21)	0, 0900 (7)	0, 65		0, 5833 (6)	0, 874 (11)	0, 0951 (5)	0, 82
S(5)	0, 6034 (7)	0, 1380 (21)	0, 3180 (7)	0, 68		0, 6016 (6)	0, 146 (10)	0, 3113 (5)	0, 50
S(6)	0, 5690 (7)	0, 3780 (21)	0, 0860 (7)	0, 68		0, 5715 (6)	0, 363 (10)	0, 0864 (5)	0, 50
S(7)	0, 3153 (7)	0, 6262 (22)	0, 0457 (6)	0, 68		0, 3201 (6)	0, 630 (8)	0, 0650 (5)	0, 87
S(8)	0, 3560 (7)	0, 3700 (22)	0, 3330 (6)	0, 68		0, 3534 (6)	0, 380 (8)	0, 3360 (5)	0, 87



- Figure I2 -



_ Figure I 3 _



- Figure I4 -

(CoS_6) sert de lien entre deux octaèdres (MoS_6) par mise en commun de deux faces perpendiculairement aux couches de soufres.

La figure I-2 montre une alternance de couches de soufres ABAB parallèles au plan (a, b). La succession des plans suivant c sin β (perpendiculairement au plan a, b) est $\text{Co}_{1/2}\text{-S-Mo-S-Co}_{1/2}\text{-S-Mo-S}$. Nous remarquons que les atomes de cobalt occupent un site octaédrique sur deux dans le plan parallèle à (a, b); et d'une façon ordonnée (figure I-2). Cette figure montre l'analogie de cette structure avec les structures M_3Y_4 (Y = chalcogène) dont la classification a été réalisée par CHEVRETON (45) (46). Ainsi, nos composés présentent une structure en couches du type :



La grande différence entre cette structure et la structure $\text{M} \square \text{M}'_2 \text{Y}_4$, dérivant de NiAs, réside dans le fait suivant : dans $\text{M} \square \text{M}'_2 \text{Y}_4$, les ions M' sont situés au centre des octaèdres ($\text{M}'\text{S}_6$) réguliers ; par contre, dans $\text{M} \square \text{Mo}_2 \text{S}_4$, les octaèdres (MoS_6) sont très déformés, et les molybdènes sont décalés vers l'arête commune de deux octaèdres adjacents, formant ainsi des liaisons Mo-Mo très courtes (figure I-2).

Les atomes de molybdène se disposent suivant des chaînes en zig-zag se développant parallèlement à l'axe b, dans un plan parallèle à (a, b) (figure I-3) ; la maille unité contient quatre chaînes identiques. Toutefois, la disposition des atomes de molybdène peut être décrite comme la juxtaposition de clusters Mo_4 formant un quadrilatère presque plan. Les liaisons Mo-Mo sont égales à 2,827 Å, 2,756 Å et 2,864 Å, et les clusters Mo_4 sont reliés entre eux par des liaisons de 2,960 Å (figure I-5).

Les essais de préparation des phases MMo_2S_4 , avec M = Mn, Ni, Cu, Zn, se sont avérés négatifs. Comme nous venons de le voir, l'élément M se trouve en site octaédrique. Les distances M-S (M en site octaédrique) données par POIX (47) permettent un clas-

sement des rayons ioniques, dans l'ordre décroissant :



l'ion Mn^{2+} serait trop gros et les ions Ni^{2+} et Cu^{2+} trop petits pour entrer dans notre structure. Enfin, l'ion Zn^{2+} préfère le site tétraédrique.

IV - DISCUSSION DES RESULTATS STRUCTURAUX

4-1 Comparaison avec CoMo_2S_4 étudié par ANZENHOFER

Alors que nous préparions les phases MMo_2S_4 , VAN DEN BERG (48) isolait CoMo_2S_4 dont la structure était étudiée, sur monocristal, par ANZENHOFER (49).

Les caractéristiques cristallographiques étaient :

- système monoclinique ;
- groupe spatial C2/m
- C_2 $a_2 = 13,091 \text{ \AA}$; $b_2 = 3,277 \text{ \AA}$; $c_2 = 5,897 \text{ \AA}$; $\beta_2 = 118^\circ 91$; $Z_2 = 2$

Il faut toutefois remarquer qu'il existe les relations paramétriques suivantes entre leur maille C_2 et notre maille C :

$$\vec{a} = 2 \vec{c}_2 \quad ; \quad \vec{b} = -2 \vec{b}_2 \quad ; \quad \vec{c} = \vec{a}_2 \quad ; \quad \beta = \beta_2.$$

La matrice de passage de leur maille C_2 à la maille C s'écrit :

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

ce qui entraîne nécessairement : $Z = 4 Z_2$.

La structure de notre variété de CoMo_2S_4 diffère peu de celle d'ANZENHOFER, qui apparaît comme une sous-structure de la nôtre.

L'apparition, sur les clichés de cristal tournant suivant (100) et (010), de strates de faible intensité pour h et k impairs respectivement nécessite le doublement des paramètres a et b. De nombreux

monocristaux provenant de différentes origines (synthèse directe et transport en phase gazeuse) montrent toujours ces strates faibles dans les clichés de cristal tournant.

La différence essentielle entre ces deux structures réside dans la disposition des atomes de molybdène dans les chaînes. Dans la sous-structure, les chaînes sont régulières, avec une liaison Mo-Mo égale à 2,85 Å, alors que dans la structure de notre variété, la chaîne est irrégulière, avec des distances Mo-Mo = 2,827 Å, 2,756 Å, 2,864 Å et 2,960 Å, soit une distance moyenne de 2,85 Å.

4-2 Comparaisons structurales

4-2-1 Comparaison avec MoS₂

MoS₂ est une structure type non compacte en anions : c'est une structure graphitique avec une alternance de couches de soufres AABB. Les molybdènes sont en site prismatique à l'intérieur des feuillets AA et BB de soufres (cf. tableau I-4). L'insertion de métal dans MoS₂ - mise à part l'insertion d'alcalin en solution dans l'ammoniac liquide conduisant à K_xMoS₂ - avait été considérée comme impossible par d'autres méthodes (1). Effectivement, l'"insertion" de métal M dans MoS₂, réalisée dans notre synthèse M + 2 MoS₂, conduit à une structure M Mo₂S₄, différente de l'insertion pure et simple entre les feuillets de MoS₂. Le passage de la structure MoS₂ à la structure M Mo₂S₄ est réalisé par un glissement de deux couches de soufres adjacentes AB devenant BA (tableau I-4). Ce glissement fait d'ailleurs "plisser" les couches de soufres et surtout le site prismatique du molybdène devient un site octaédrique déformé.

Comme nous le verrons dans les propriétés magnétiques, l'élément M est à l'état M²⁺ : le métal M a donc réduit MoS₂. Dans MoS₂, le molybdène (IV) a la configuration 4d² ; dans M Mo₂S₄, il a la

configuration $4d^3$ (Mo^{III}). Or, dans une publication récente (50), HUISMAN trouve, par un calcul simple d'orbitales moléculaires, que "la covalence d assure un facteur stabilisant à la coordination trigonale prismatique, comparée à la coordination octaédrique, pour des atomes avec la configuration d^0 , d^1 et d^2 , au contraire des considérations électrostatiques de l'énergie de Madelung, qui favorisent la coordination octaédrique".

D'ailleurs, les disulfures et les disélénures de niobium, tantale, molybdène et tungstène, ainsi que αMoTe_2 , présentent cette coordination trigonale prismatique de l'élément M qui a la configuration d^1 ou d^2 (51).

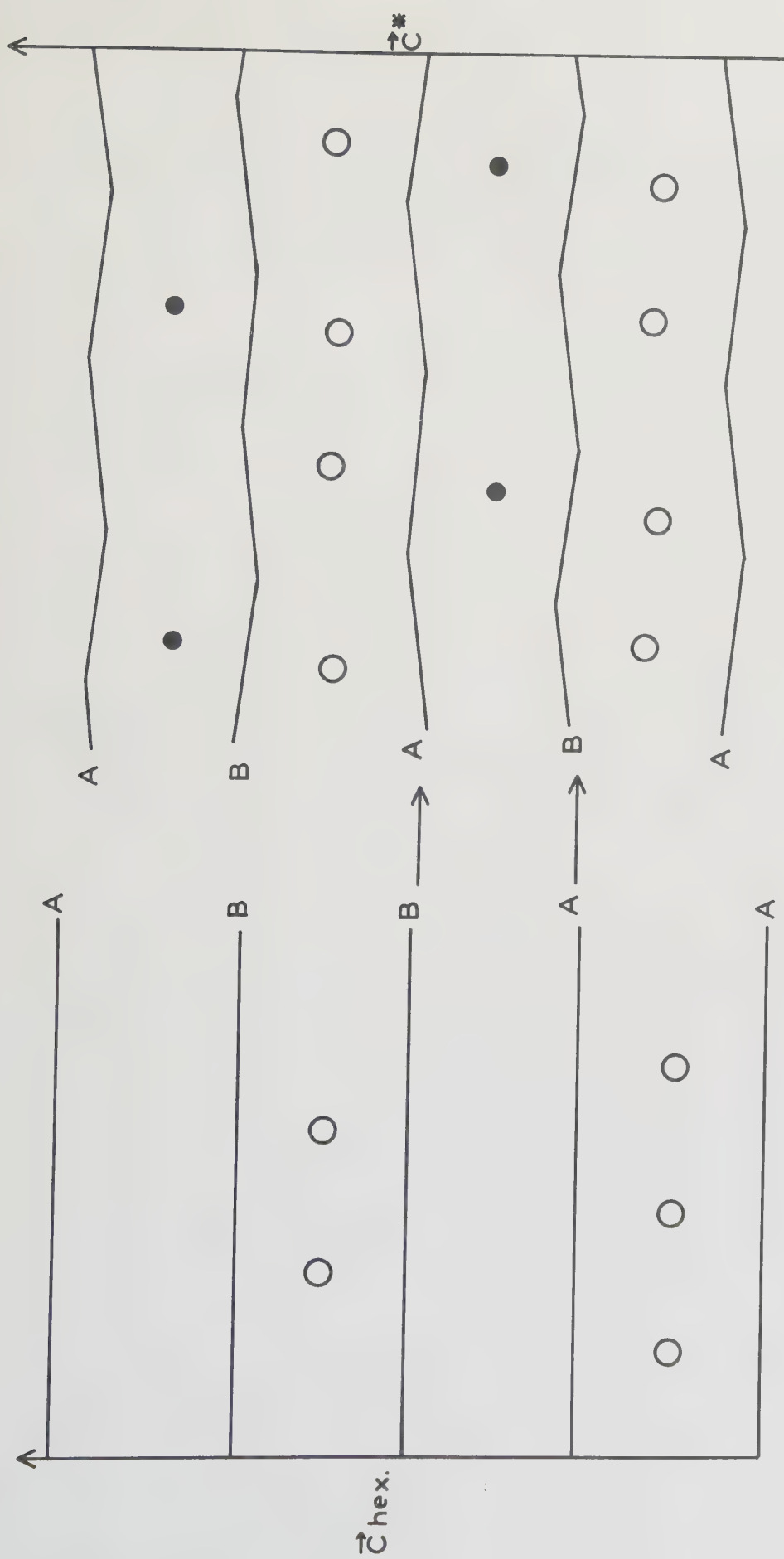
4-2-2 Comparaison avec Mo_2S_3

Le molybdène, qui a la configuration $4d^3$ dans Mo_2S_3 , se trouve en site octaédrique déformé, comme dans MMo_2S_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$). Le squelette est formé d'un empilement compact de soufres suivant l'alternance chh (ABC BCA CAB) définie par WELLS (52). Une autre analogie avec MMo_2S_4 est que les molybdènes sont déplacés du centre des octaèdres pour former des chaînes Mo-Mo en zig-zag, parallèles à l'axe b monoclinique (cf. tableau I-1). La structure définie par JELLINEK (8), à température ordinaire, est une sous-structure de la véritable structure ; selon cet auteur, l'apparition de taches faibles n'a pas été prise en considération, aussi les chaînes de molybdène sont-elles régulières ($d_{\text{Mo-Mo}} = 2,86 \text{ \AA}$).

4-3 Analogies structurales

4-3-1 Avec βMoTe_2 , WTe_2 , $\text{Mo}_0,5\text{NbSe}_2$

Dans αMoTe_2 , isotype de MoS_2 , le molybdène est en site prismatique ; dans la variété de haute température, βMoTe_2 , il



Vue schématique de l'alternance des couches de soufre A et B

est en site octaédrique, comme dans MMo_2S_4 ; les chalcogénures βMoTe_2 et WTe_2 sont, du reste, isostructuraux (36). La figure I-6 représente les projections suivant (a, c) de la structure de ces trois composés.

Une autre analogie réside dans l'existence de chaînes Me-Me, parallèles à b, pour ces trois composés ; les distances Me-Me sont courtes comparées à celles qui existent dans MoS_2 et αMoTe_2 (tableau I-5).

L'élément M de MMo_2S_4 occupe, de façon ordonnée, la moitié des lacunes octaédriques d'une structure type " βMoTe_2 " (figure I-6) : son insertion stabiliserait une nouvelle variété de MoS_2 -variété de haute température, analogue à βMoTe_2 .

La structure de CoMo_2S_4 , décrite par ANZENHOFER (49), présente certaines analogies avec celles de $\text{Cr}_{0,5}\text{NbSe}_2$, décrite récemment par ROUXEL (53) : les chaînes de niobium, parallèles à l'axe b monoclinique, sont régulières, et la distance Nb-Nb est de : 2,932 Å.

4-3-2 Avec ReS_2 et ReSe_2

Les sulfures MMo_2S_4 présentent une analogie structurale tout à fait remarquable avec les chalcogénures ReS_2 et ReSe_2 . Ceux-ci possèdent la structure CdCl_2 déformée (37) (38). Le rhénium y a la configuration d^3 , comme le molybdène dans nos phases ; le rhénium se trouve aussi en site octaédrique déformé ; il est décalé du centre de l'octaèdre pour donner des liaisons Re-Re sous forme de chaînes planes, en zig-zag, parallèles au plan (100) : elles sont constituées de clusters Re_4 juxtaposés (figure I-5). Les clusters Re_4 possèdent deux liaisons courtes (2,837 Å et 2,646 Å), et la distance intercluster est de 3,077 Å (37).

Les composés MMo_2S_4 présentent des chaînes Mo-Mo du même type et on peut en écrire la formule dimérisée : $\text{M}_2\text{Mo}_4\text{S}_8$.

V - PROPRIETES PHYSIQUES

Les mesures de susceptibilités magnétiques permettent de caractériser la liaison Mo-Mo et de déterminer l'état d'oxydation de l'élément M, dans les phases MMo_2S_4 (M = V, Cr, Fe, Co). Les mesures de résistivités électriques sont influencées par la présence de chaînes Mo-Mo, l'utilisation de monocristaux permettant une étude anisotrope.

5-1 Cristallogénèse

Des monocristaux de CoMo_2S_4 et de FeMo_2S_4 sont obtenus par transport en phase gazeuse. Ils croissent sous forme d'aiguilles ou de plaquettes (Figure I-7), de dimensions maxima : 12 x 2 x 0,3 mm.

L'axe de croissance de ces cristaux est le petit axe b monoclinique, et le plan des plaquettes est le plan (a, b). Or, les chaînes Mo-Mo se propagent suivant le plan (a, b), parallèlement à b. D'où l'intérêt d'étudier les propriétés physiques de ces monocristaux de manière anisotrope. Un dosage quantitatif de FeMo_2S_4 a été réalisé sur monocristal, à la microsonde de Castaing, à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (Professeur GOUX). Les résultats analytiques sont :

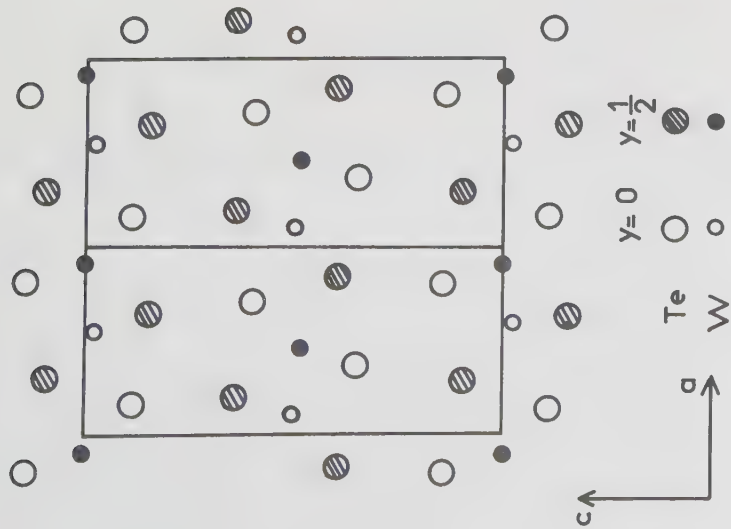
	Fe	Mo	S
% expérimental	15,4	49,0	35,6
% théorique	14,9	51,0	34,1

5-2 Susceptibilité magnétique

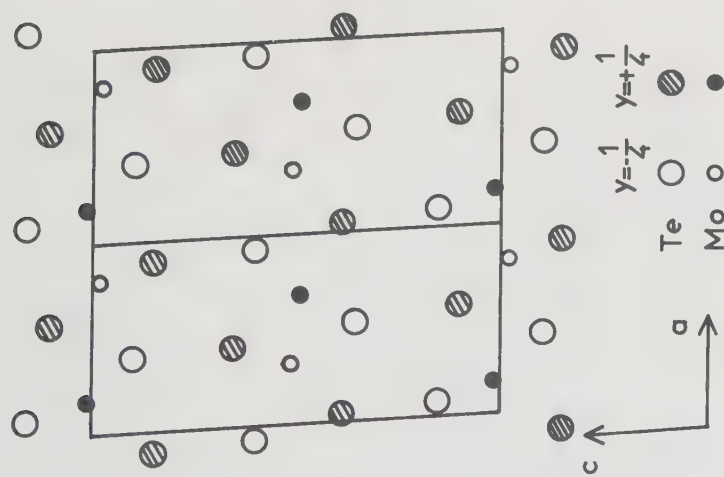
Notre équipement ne permettant pas d'études anisotropes, nous avons déterminé les susceptibilités magnétiques sur poudres.

5-2-1 CrMo_2S_4

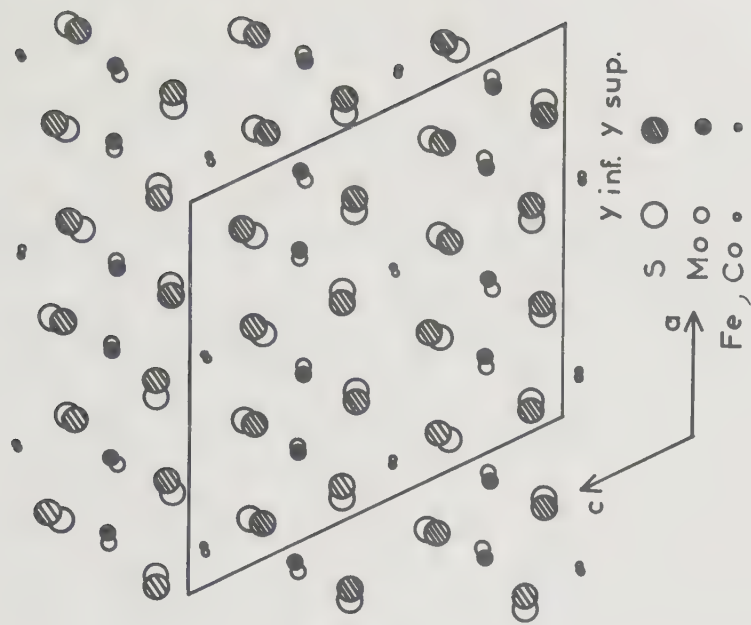
Ce composé est paramagnétique au-dessus de 130° K (figure I-8) et suit la loi de Curie-Weiss : $\chi = \frac{C}{T + \theta}$, avec :



W Te₂



β -MoTe₂



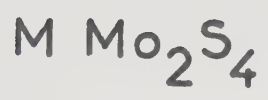
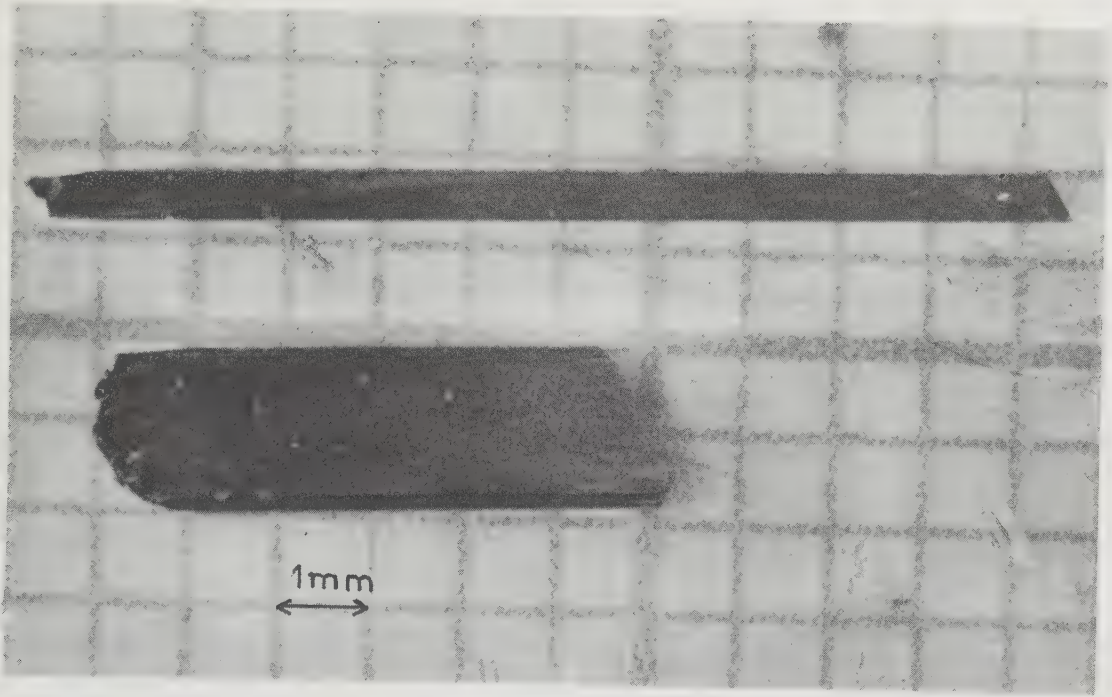
Co Mo₂ S₄
Fe Mo₂ S₄

- Figure I 6 -

TABEAU I-5

Chaînes Me-Me.

Site de Me	d Me-Me (Å)		Configuration	Références
prismatique d ₁ ou d ₂	TaS ₂	3,319	5 d ¹	
	NbS ₂	3,315	4 d ¹	
	MoS ₂	3,160	4 d ²	
	αMoTe ₂	3,520	4 d ²	
octaédrique d ₂	βMoTe ₂	2,895 2,901	4 d ²	(36)
	WTe ₂	2,861	5 d ²	(36)
	Ta ₂ Se ₃	2,920 3,110	5 d ²	(32)
	Nb ₂ Se ₃	2,972 3,127	4 d ²	(32)
	CrNb ₂ Se ₄	2,932	4 d ²	(53)
octaédrique d ₃	CoMo ₂ S ₄	2,827 2,756 2,864 2,960	4 d ³	(43)
	ReSe ₂	2,837 2,646 3,077	5 d ³	(37)



-Figure I7-

$$C = 2,65 \pm 0,04 \quad \theta = 315 \pm 20^\circ \text{ K} \quad \mu_{\text{eff}} = 4,6 \pm 0,1 \mu\text{B}$$

Ce moment magnétique est voisin du moment de l'ion Cr^{2+} dans ses complexes octaédriques de haut spin (4,4 à 4,9 μB) (54) (55). Parmi les diverses possibilités d'états d'oxydation et de configuration électronique, pour le chrome et le molybdène, l'état Cr^{2+} est le seul qui soit compatible avec les données expérimentales.

Le chrome est donc ici divalent avec la configuration $3d^4$. Le molybdène, quoique de configuration $4d^3$, ne joue qu'un faible rôle magnétique, ce qui s'explique par la présence de chaînes Mo-Mo. En effet, βMoTe_2 et Mo_2S_3 ont une susceptibilité mesurée paramagnétique faible, indépendante de la température : $\chi_g = 2,376 \cdot 10^{-6}$ uem. CGS pour βMoTe_2 (56), et $\chi_g = 0,051 \cdot 10^{-6}$ uem. CGS pour $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$, à 300° K (8). De plus, ReS_2 et ReSe_2 , possédant des chaînes de rhénium Re_4 et la configuration électronique $5d^3$, sont diamagnétiques : χ_g mesurée (ReSe_2) = $-0,20 \cdot 10^{-6}$ uem. CGS (37). Si l'on enlève la contribution diamagnétique de Re^{4+} et de Se^{2-} (55), le χ_g devient paramagnétique faible : χ_g rhénium = $0,16 \cdot 10^{-6}$ uem. CGS.

5-2-2 FeMo_2S_4

Au-dessus de 300° K (figure I-9), FeMo_2S_4 est paramagnétique, avec :

$$C = 3,78 \pm 0,04 \quad \theta = 230 \pm 40^\circ \text{ K} \quad \mu_{\text{eff}} = 5,50 \pm 0,1 \mu\text{B}$$

Cette valeur du moment magnétique est égale à la valeur théorique : 5,50 μB , correspondant au moment magnétique du fer divalent en site octaédrique, avec couplage spin-orbite (54). Le fer a donc le degré d'oxydation II, avec la configuration électronique $3d^6$ en haut spin.

Vers les basses températures, FeMo_2S_4 se comporte comme un antiferromagnétique, avec un point de Neel $T_N = 130 \pm 20^\circ \text{ K}$.

5-2-3 VMo_2S_4

Pour ce composé, les valeurs de $1/\chi$ sont très élevées (figure I-10). Cependant, au-dessus de 400° K , la constante C est de

2,06 : valeur compatible avec l'existence de vanadium II (54).

5-2-4 CoMo₂S₄

La préparation de ce composé pur présente des difficultés (48), du fait de la présence de traces de MoS₂ et d'impuretés ferromagnétiques. La réduction préalable du molybdène et du cobalt, sous hydrogène, à 750° C, a permis d'éliminer les impuretés ferromagnétiques. Un défaut de soufre, lors de la synthèse, évite la formation de MoS₂ excédentaire, et le composé répond à la formule non-stoechiométrique : CoMo₂S_{3,9} ; ceci est en accord avec la valeur nettement plus faible du paramètre c de cette phase, comparé à ceux des autres composés MMo₂S₄ (tableau I-2). La distance entre deux plans moyens de soufre, parallèles au plan (ab) est mesurée approximativement par : $1/4 c \sin \beta$. Cette distance est de 2,912 Å, 2,928 Å et 2,962 Å, pour VMo₂S₄, CrMo₂S₄ et FeMo₂S₄ respectivement ; elle n'est que de 2,859 Å pour CoMo₂S_{3,9}.

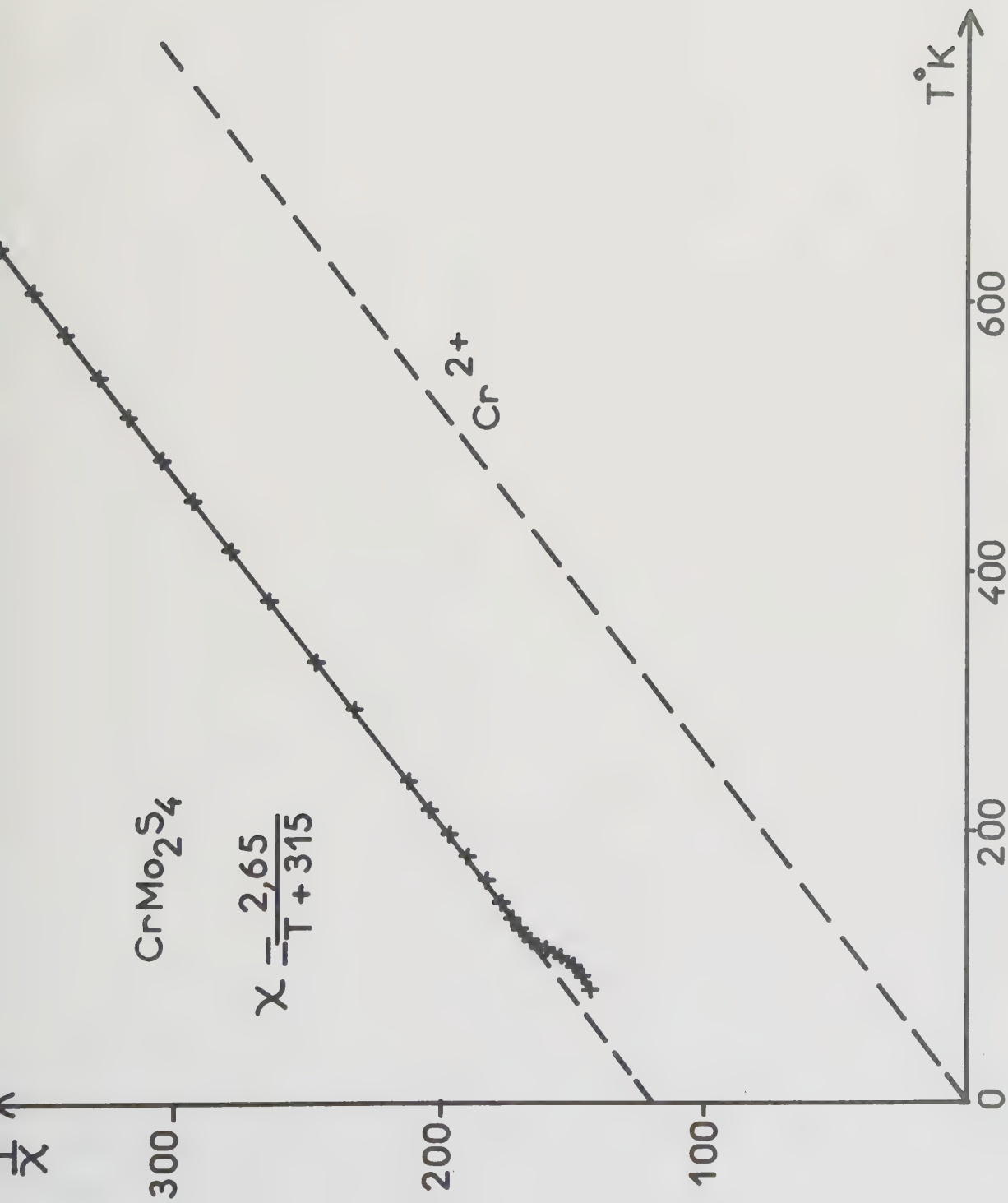
Comme pour VMo₂S₄, les valeurs de $1/\chi$ sont très élevées (figure I-11). Cependant, au-dessus de 600° K, la constante C est de 3, valeur compatible avec l'existence de cobalt II. Aux basses températures, la phase CoMo₂S_{3,9} se comporte comme un antiferromagnétique, avec un point de Neel de 195° K.

5-3 Résistivité électrique

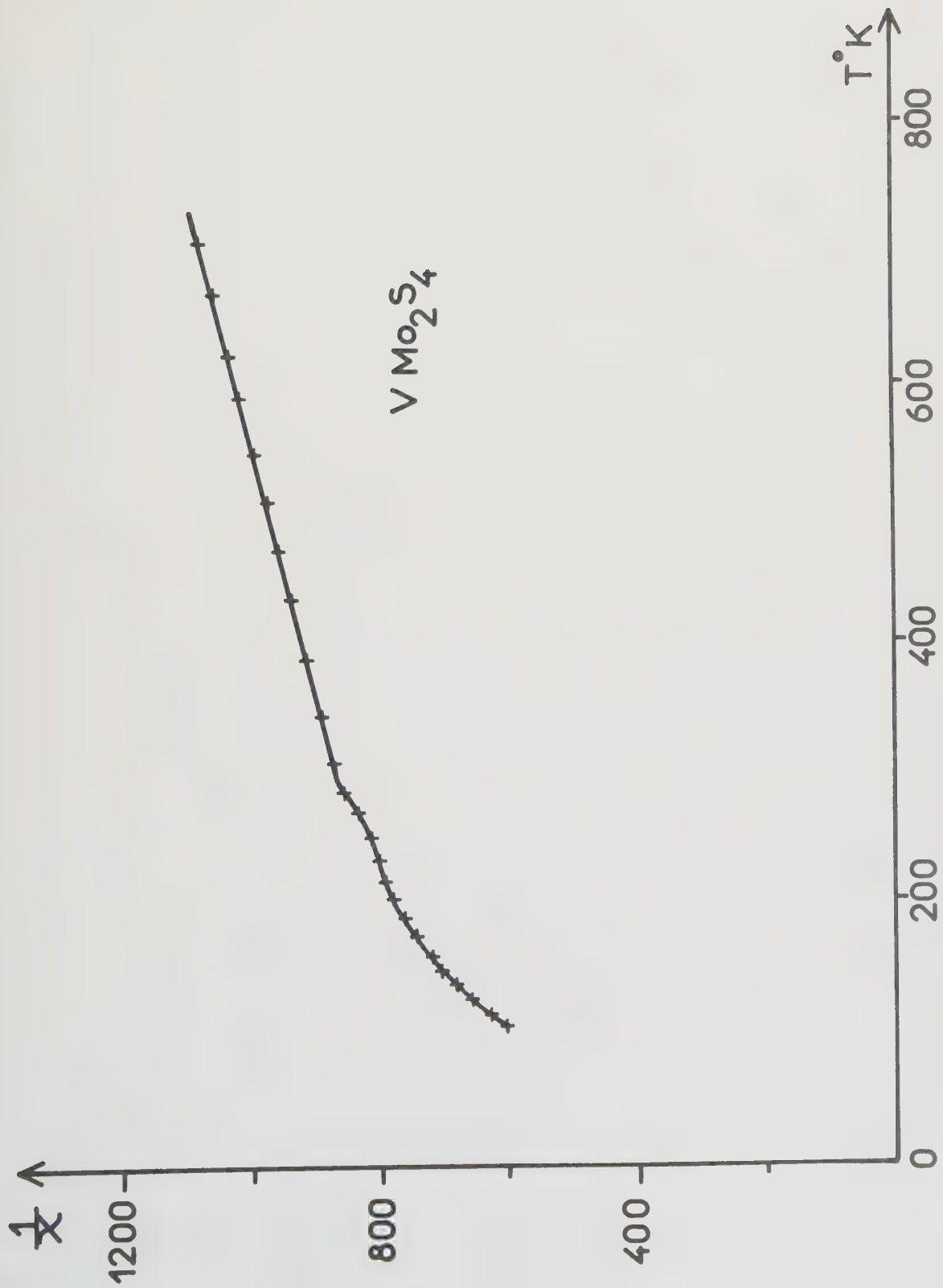
5-3-1 Mesures sur poudre frittée

Les poudres microcristallines sont frittées par compression à 10 tonnes/cm², puis chauffage à 1000° C ; la compacité est voisine de 90 %. Les mesures de résistivité électrique, sur divers échantillons des composés MMo₂S₄, conduisent aux résultats suivants :

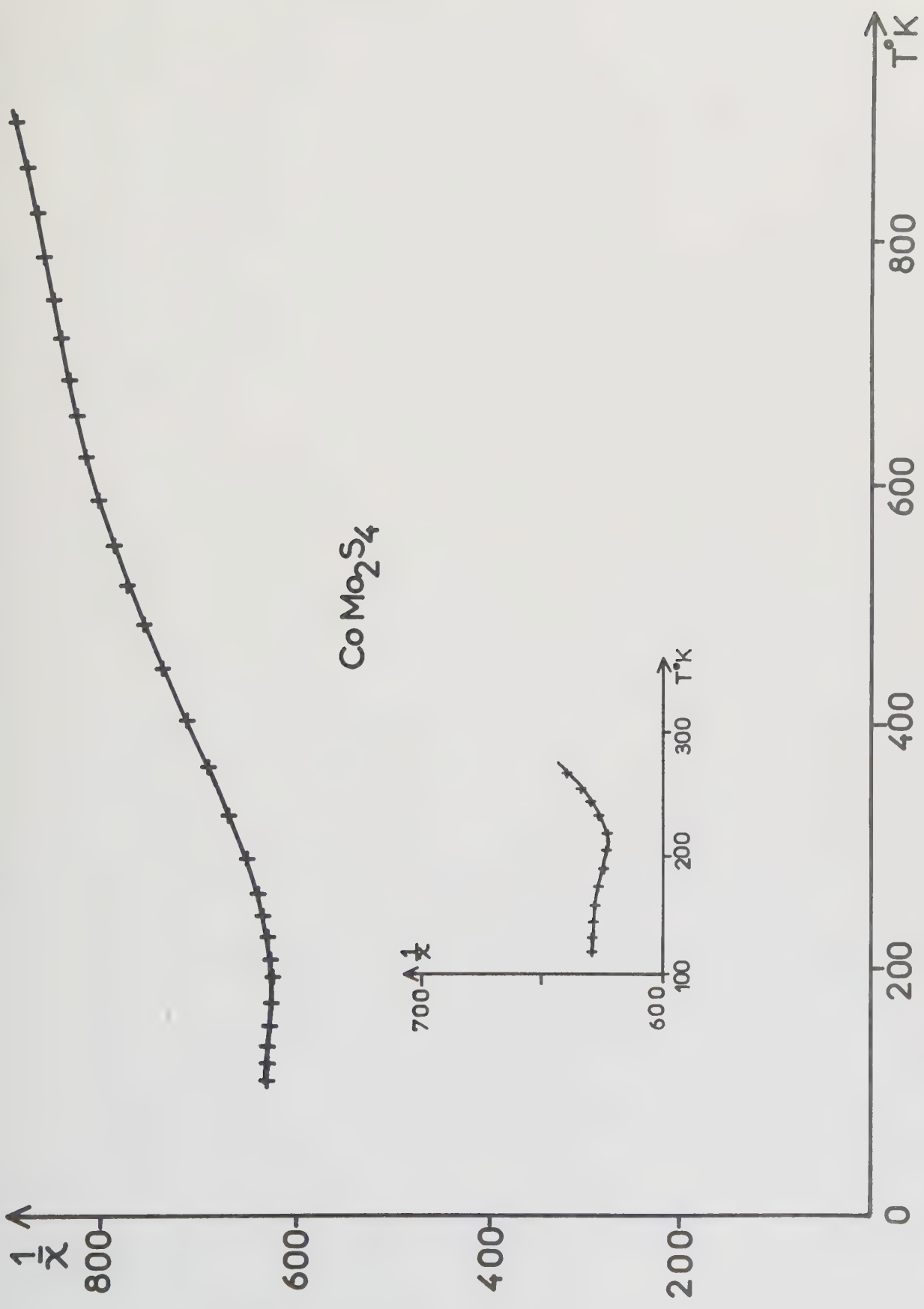
- la loi de variation $\log \rho = f(1/T)$, représentée par les courbes de la figure I-12, indique un comportement semiconducteur extrinsèque ;
- les énergies d'activation ΔE , déduites des pentes de ces courbes,



- Figure I 8 -



- Figure I10 -



- Figure 11 -

sont égales à 0,11 eV pour $M = \text{Fe}, \text{Co}$; elles sont plus faibles pour $M = \text{V}$ ($\Delta E = 0,06 \text{ eV}$), et surtout pour $M = \text{Cr}$ ($\Delta E = 0,006 \text{ eV}$);
- les courbes de résistivité accusent une légère cassure à la température de Neel : $T_N = 130^\circ \text{ K}$ pour $M = \text{Fe}$, et $T_N = 180^\circ \text{ K}$ pour $M = \text{Co}$.

Quelques mesures de pouvoir thermoélectrique sur poudre frittée de FeMo_2S_4 ont montré que les porteurs majoritaires étaient des électrons : ce pouvoir thermoélectrique est négatif de 140° K à 500° K , et est de $-130 \mu\text{V}/^\circ \text{ K}$. Nos composés sont donc des semi-conducteurs de type n.

5-3-2 Mesures sur monocristal

Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées sur des monocristaux en forme de plaquettes de CoMo_2S_4 et de FeMo_2S_4 de façon anisotrope. Nous appelons "sens longitudinal" l'axe de croissance des cristaux (axe b), l'axe qui est celui des chaînes Mo-Mo, et "sens transversal" l'axe perpendiculaire à la plaquette (plan ab).

La figure I-13 donne la loi de variation $\log \rho = f(I/T)$, pour un monocristal de CoMo_2S_4 . Son comportement est celui d'un semi-conducteur ; les courbes accusent une cassure nette à 180° K et 200° K . La conductivité mesurée dans le sens longitudinal (sens des chaînes) est plus importante que celle relevée dans le sens transversal. Ce résultat met en évidence le rôle joué par la conduction, à l'intérieur même des chaînes ; toutefois, le rapport entre les conductivités, selon ces deux directions, n'excède par un facteur 10. La contribution des chaînes à la conduction ne représenterait donc qu'une fraction de la conductivité globale observée. L'existence d'autres mécanismes de conduction (impuretés, non-stoechiométrie, lacunes...) se trouve d'ailleurs renforcée par la correspondance entre les lois de variation des résistivités transversale et longitudinale : les courbes sont presque parallèles.

Les valeurs de la résistivité électrique sont de l'ordre

de $10^{-2}\Omega.cm$ dans le sens longitudinal, à température ambiante, pour $CoMo_2S_4$ et $FeMo_2S_4$.

5-3-3 Comparaison avec $\beta MoTe_2$, WTe_2 , MoS_3 , ReS_2 et $ReSe_2$

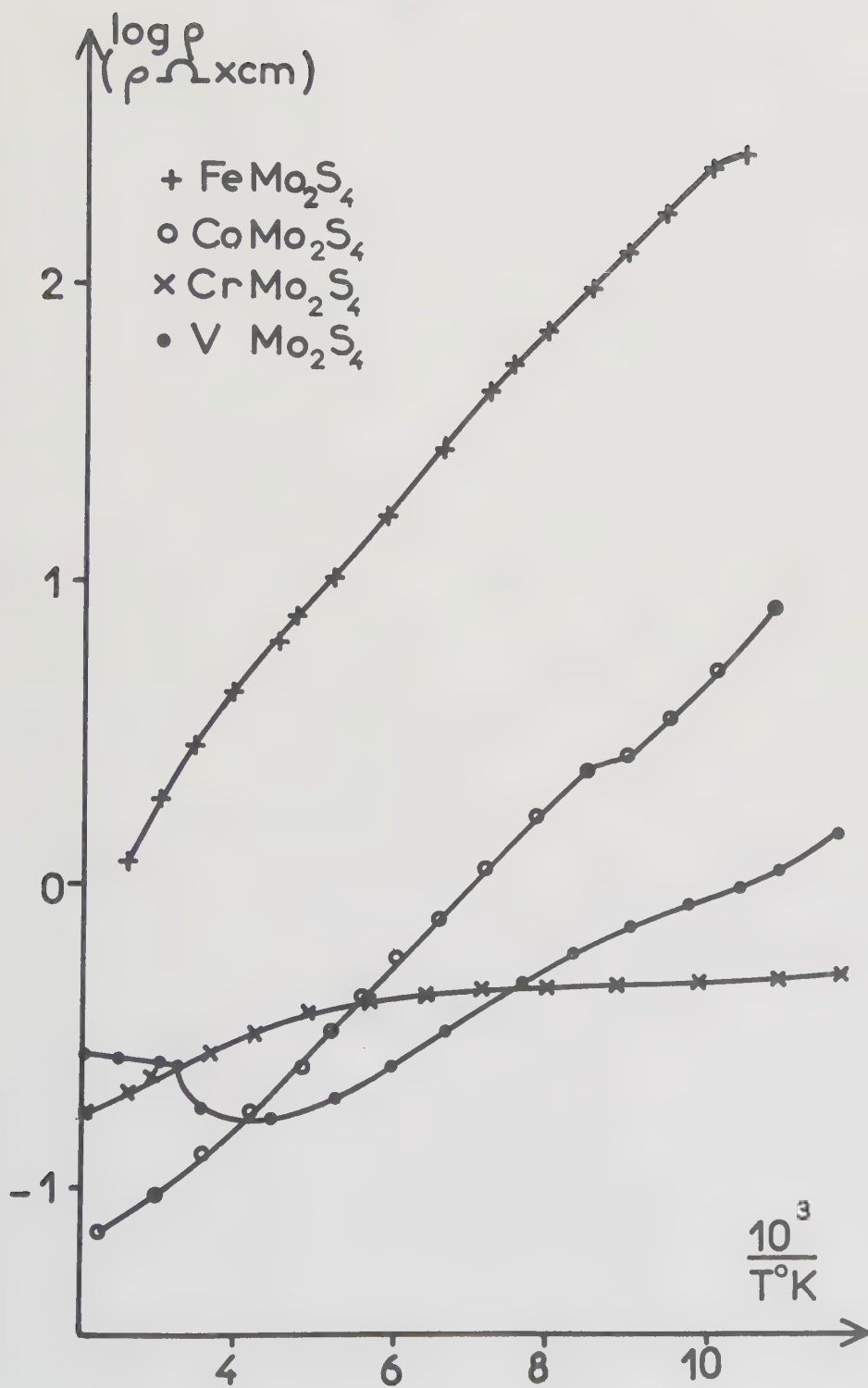
Rappelons que, dans ces chalcogénures, l'élément métallique est en site octaédrique ; de plus, dans $\beta MoTe_2$, WTe_2 et MoS_3 , les chaînes Me-Me sont régulières, alors que dans ReS_2 et $ReSe_2$, elles forment une succession de clusters Re_4 "discrets", comme dans les composés MMo_2S_4 (tableau I-1).

La phase $\beta - MoTe_2$ est de type métallique ; la valeur de sa résistivité mesurée sur poudre, à $300^\circ K$, est de $5.10^{-4}\Omega.cm$, selon VELLINGA (56) et de $2.10^{-3}\Omega.cm$, selon REVOLINSKY (57). WTe_2 , par contre, est un semiconducteur dégénéré avec : $\rho_{300^\circ K} = 3.10^{-3}\Omega.cm$ (58). MoS_3 présente des transitions de phases, et par conséquent, des anomalies de résistivité : il a un comportement métallique vers $300^\circ K$ avec $\rho(\text{poudre}) = 3, 5.10^{-3}\Omega.cm$ (8) et sur monocristal, dans le sens des chaînes, $\rho = 0, 75.10^{-3}\Omega.cm$ (59).

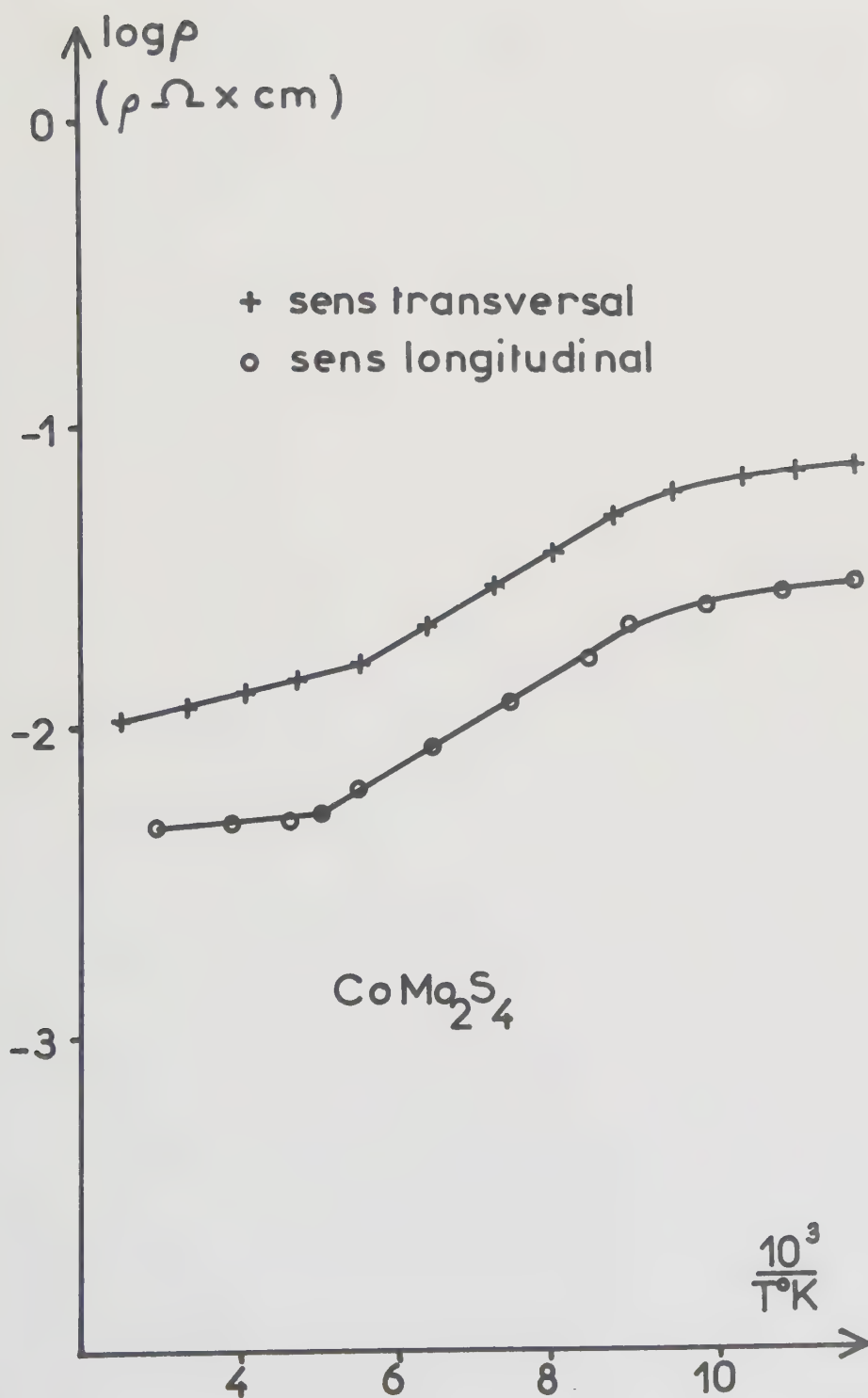
Les chalcogénures $ReSe_2$ et ReS_2 sont des semi-conducteurs (38) : ce comportement peut être lié à la structure des chaînes Re-Re irrégulières, formée de clusters Re_4 juxtaposés, tout à fait analogue à la structure des chaînes Mo-Mo dans les phases MMo_2S_4 .

Ces résultats montrent que la formation de clusters Me_4 "discrets" tend à réduire, à l'intérieur des chaînes, le comportement métallique.

Les mécanismes de conduction, dans ces structures à chaînes irrégulières, ne sont pas encore élucidés. Des mesures de résistance Hall, de pouvoir thermoélectrique et des mesures optiques permettront de déterminer le nombre de porteurs ainsi que le "Gap Energy".



- Figure 12 -



- Figure I13

CONCLUSION

Alors que les halogénures du molybdène trivalent, tel MoCl_3 , comportent des paires discrètes : Mo-Mo, le sulfure Mo_2S_3 révèle des chaînes de molybdène régulières, et les sulfures ternaires MMo_2S_4 des chaînes de molybdène irrégulières, formées de clusters Mo_4 juxtaposés. Le molybdène trivalent, de configuration électronique $4d^3$, est en site octaédrique, contrairement au molybdène tétravalent, de configuration $4d^2$, qui est en site prismatique, dans tous les dichalcogénures MoY_2 .

DEUXIEME PARTIE

COMPOSES TERNAIRES DU MOLYBDENE II PRESENTANT LE MOTIF (Mo_6S_8)

INTRODUCTION : CLUSTERS OCTAEDRIQUES Me_6

De nombreux articles (9) (60) sont parus récemment sur les clusters octaédriques Me_6 (Me = élément métallique) qui sont caractérisés par des liaisons Me-Me très courtes, voisines de celles du métal lui-même.

Ce cluster Me_6 se trouve surtout dans les structures des halogénures de basse valence des éléments de transition 4d et 5d, des groupes V et VI, avec $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$.

Les atomes d'halogène X entourant l'octaèdre Me_6 peuvent conduire à deux motifs distincts : (Me_6X_8) et $(\text{Me}_6\text{X}_{12})$ (figure II-1). Dans (Me_6X_8) , les ligands X pontent les huit faces de l'octaèdre en formant un cube X_8 ; on rencontre ce motif, par exemple, dans les halogénures MeX_2 ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) et dans Nb_6I_{11} . Les halogénures de niobium et de tantale de basse valence sont surtout

caractérisés par le motif $(\text{Me}_6\text{X}_{12})$; ici, chaque ligande X ponté une arête de l'octaèdre.

Ces motifs sont entourés d'autres halogènes dits "centrifuges" : les uns relient les motifs entre eux, formant des ponts Me-X-Me ; les autres sont terminaux : Me-X .

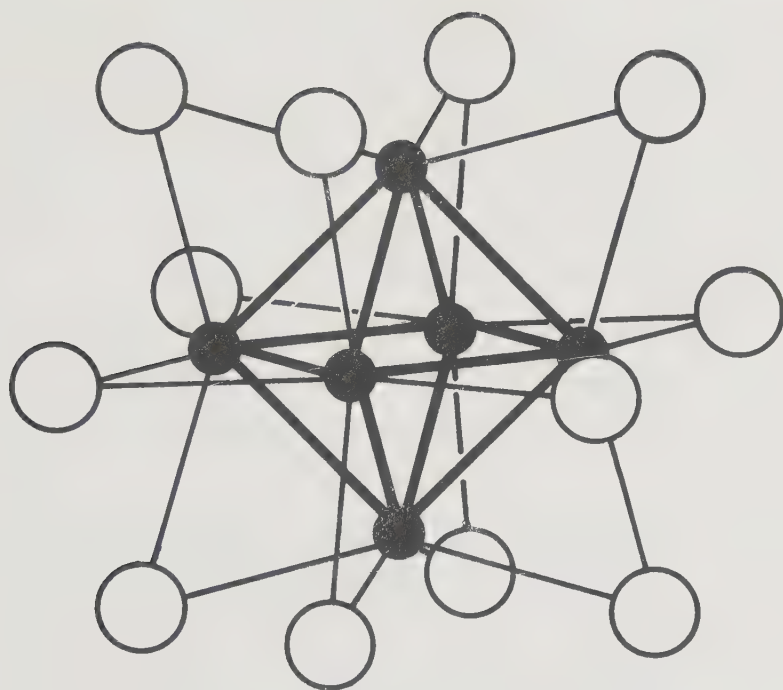
Ces structures originales distinguent ces halogénures de basse valence de ceux de valences plus élevées des mêmes éléments. Les motifs (Me_6X_8) et $(\text{Me}_6\text{X}_{12})$ sont souvent considérés comme des cations ; leur charge figure dans le tableau II-1 qui donne quelques exemples classés par états d'oxydation v de l'élément Me (9).

TABLEAU II-1

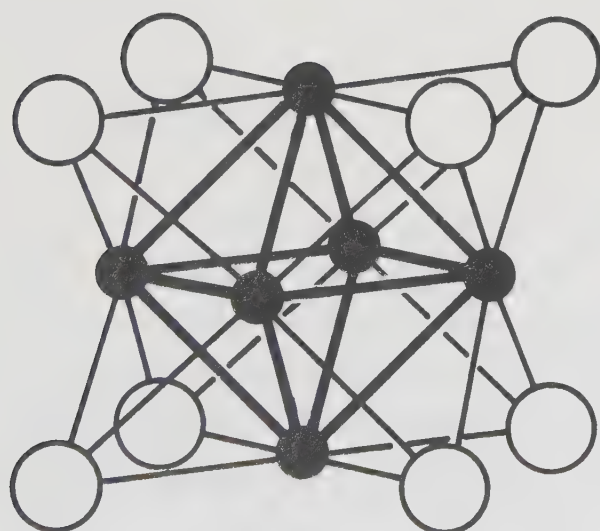
Etats d'oxydation v	Formule brute	Formule structurale	Ligandes "centrifuges"
1,83	Nb_6I_{11}	$(\text{Nb}_6\text{I}_8)^{3+} \text{I}_{6/2}$	6 ponts
2,00	MeX_2 (Me = Mo, W) (X = Cl, Br, I)	$(\text{Me}_6\text{X}_8)^{4+} \text{X}_{4/2}\text{X}_2$	4 ponts 2 terminaux
2,33	Nb_3X_7 (X = Cl, Br)	$(\text{Nb}_6\text{X}_{12})^{2+} \text{X}_{4/2}$	4 ponts
2,50	Nb_6F_{15}	$(\text{Nb}_6\text{F}_{12})^{3+} \text{F}_{6/2}$	6 ponts
3,00	WCl_3	$(\text{W}_6\text{Cl}_{12})^{6+} \text{Cl}_6$	6 terminaux

Les distances minima entre les sommets de deux octaèdres Me_6 voisins sont au moins de 5 Å, car ils sont séparés par un pont "halogène" ; de plus, l'état d'oxydation v de l'élément Me peut varier notablement, mais sa valeur reste située entre 2 et 3.

Depuis le début de nos recherches sur les sulfures ternaires du molybdène, les structures des chalcogénures Mo_3Se_4 (61),



Motif $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$



Motif $[\text{Me}_6\text{X}_8]$

- Figure II 1 -

Mo_3Te_4 (62) ont été déterminées ; elles comportent le motif (Mo_6Y_8) ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$) avec le cluster octaédrique Mo_6 inscrit dans un cube déformé Y_8 ; ce motif présente donc une grande analogie avec le motif (Me_6X_8) des halogénures précédents. L'état d'oxydation du molybdène est $v = 2,66$, qui s'inscrit dans les valeurs du tableau précédent.

Par contre, ce qui différencie profondément le type structural des chalcogénures de celui des halogénures, c'est la distance courte Mo-Mo entre les clusters : elle est comprise entre $3,20 \text{ \AA}$ et $3,30 \text{ \AA}$, donc très proche d'une distance métal-métal

I - PREPARATION ET DOMAINES D'EXISTENCE DES SULFURES TERNAIRES DU MOLYBDENE DIVALENT

Nous avons préparé, par les méthodes décrites précédemment (4), des sulfures ternaires du molybdène (II), avec de nombreux éléments M divalents ; ce sont des solutions solides, si M^{2+} est un petit cation, et des thiocomposés, si M^{2+} est un gros cation.

1-1 Généralités

En 1967, ESPELUND (2) a synthétisé SnMo_6S_7 et formulé ce thiocomposé comme un sulfure double : $\text{SnS}, 6 \text{ MoS}$.

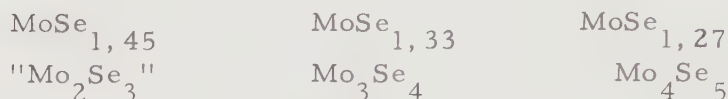
Dans nos études préliminaires des sulfures ternaires de Mo(II), nous formulons ces phases : $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$ ou $\text{MS}, n \text{ MoS}$; le domaine d'existence des solutions solides s'étendant au maximum de $x = 2$ à $n = 7$, soit : $\text{MMo}_2\text{S}_3, \text{MMo}_3\text{S}_4, \dots, \text{MMo}_6\text{S}_7, \text{MMo}_7\text{S}_8$ (4).

Ces thiocomposés et ces solutions solides, pour les valeurs élevées de n , sont de symétrie hexagonale-rhomboédrique, et leurs diagrammes de diffraction X présentent une grande analogie avec ceux de Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 (63). De plus, ces binaires présen-

tent une non-stoechiométrie qui peut expliquer la composition variable de nos phases.

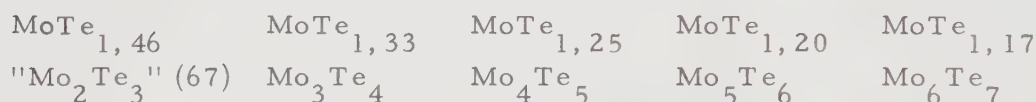
1-1-1 Non-stoechiométrie de Mo_3Se_4 et de Mo_3Te_4

Ces deux binaires présentent une non-stoechiométrie (64) (65) ; le domaine d'existence de Mo_3Se_4 , à 1250°C , s'étend de $\text{MoSe}_{1,45}$ à $\text{MoSe}_{1,27}$:



Cette non-stoechiométrie a été mise en évidence par mesure de densité et par analyse chimique ; elle n'est accompagnée d'aucune modification du diagramme X. Le séléniure " Mo_2Se_3 ", annoncé par certains auteurs (66), est, en fait, la limite inférieure de la phase Mo_3Se_4 et non un composé comme Mo_2S_3 .

De même, le domaine de non-stoechiométrie de Mo_3Te_4 s'étend, à 660°C , de $\text{MoTe}_{1,46}$ à $\text{MoTe}_{1,17}$:

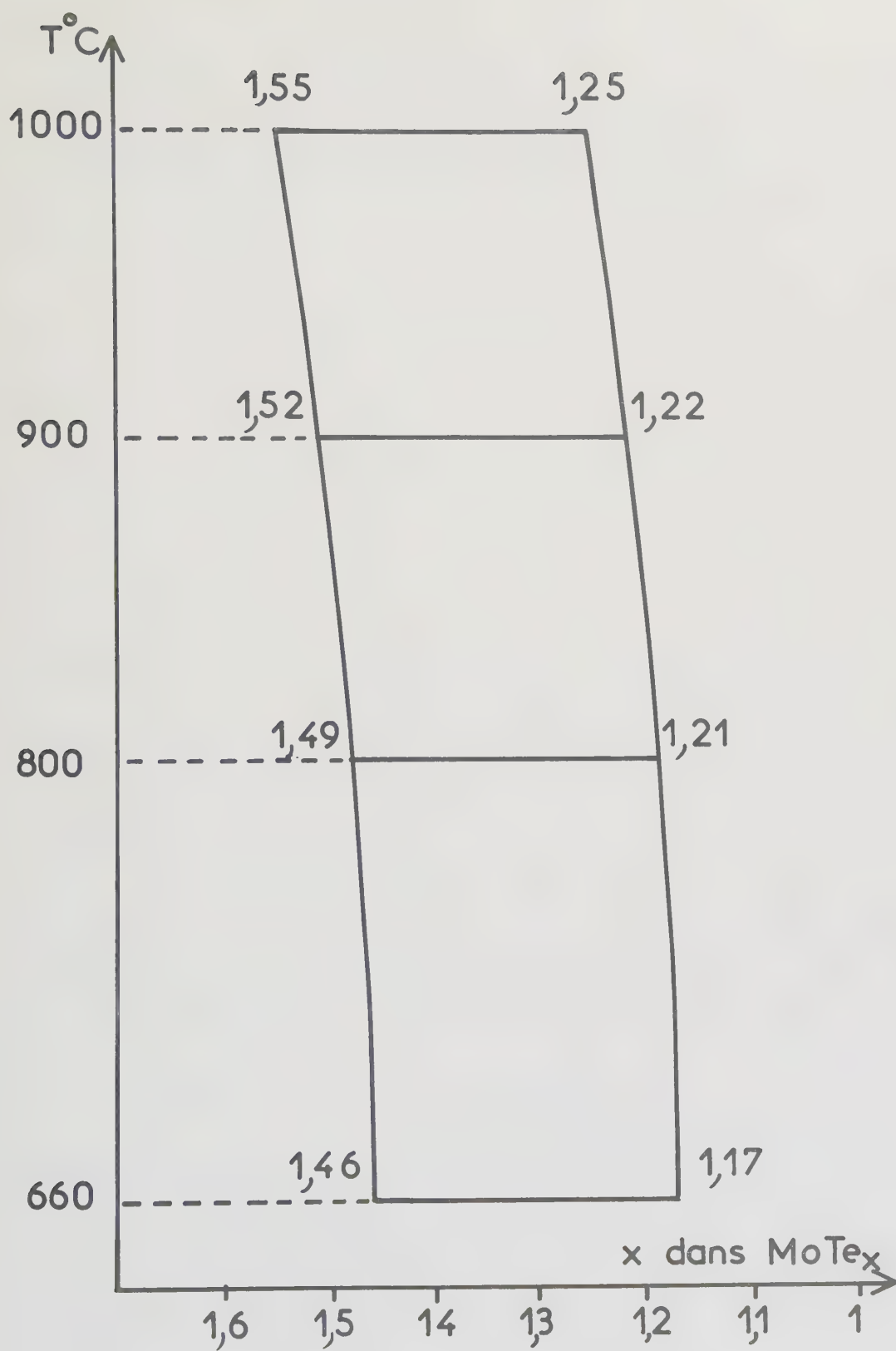


Les limites des phases Mo_3Y_4 ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$) varient, du reste, avec la température de préparation, mais cette propriété n'a été bien étudiée que sur Mo_3Te_4 (figure II-2).

La nature même de la non-stoechiométrie de ces chalcogénures n'a pas encore été élucidée ; toutefois, l'étude structurale a montré qu'ils comportent le motif (Mo_6Y_8) ; pour les compositions supérieures à Mo_3Te_4 , nous pensons que la non-stoechiométrie serait liée à un excès de molybdène et non à un défaut de chalcogène : leur formule s'écrirait $\text{Mo}_{3+y}\text{Y}_4$.

1-1-2 Formulations : $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$ ou $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

Par analogie avec les propriétés des binaires Mo_3Y_4 ,



- Figure II2 -

nous formulons les sulfures ternaires de molybdène, non pas $MMo_n S_{n+1}$, mais $M_x Mo_{3+y} S_4$. Cette présence d'excès de molybdène sera montrée par analyse radiocristallographique, par mesures de densité et par analyse chimique.

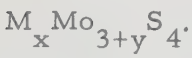
1-2 Solutions solides $M_x Mo_{3+y} S_4$

1-2-1 Généralités

Les solutions solides $MMo_n S_{n+1}$, où M est un petit cation, se formulent donc $M_{1-y} Mo_{3+y} S_4$; par exemple :

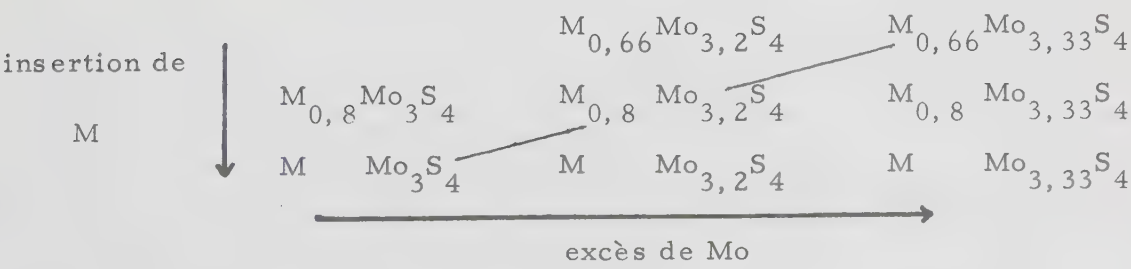
s'écrivent : $MMo_3 S_4$ $MMo_4 S_5$ $MMo_5 S_6 \dots\dots$
 $MMo_3 S_4$ $M_{0,8} Mo_{3,2} S_4$ $M_{0,66} Mo_{3,33} S_4 \dots\dots$

Il existe, en outre, une double non-stoechiométrie liée à la présence, soit d'un excès (insertion), soit d'un défaut de l'élément M par rapport à la composition précédente ; on voit que la composition variable de cette phase ne peut être donnée que par la formule plus générale :

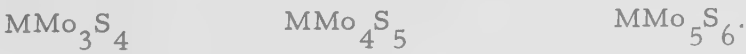


Nous représenterons, dans chaque cas, le domaine de composition de la solution solide, dans un diagramme portant, en abscisse la teneur en molybdène (excès), et en ordonnée celle de l'élément M (insertion). Le tableau II-2 donne un exemple de diagramme :

TABLEAU II-2



Sur la diagonale ascendante, nous avons les compositions successives :



1-2-2 Préparation des solutions solides

Les solutions solides sont préparées par synthèse directe, en tube de silice scellé sous vide, pendant 24 à 48 heures, soit à 1000° C, soit à 1180° C. Ce traitement est suivi de recuits à la température de préparation. Nous effectuons enfin une trempe à l'eau du produit de réaction.

1-2-3 Limites des solutions solides

Ces solutions solides, aux limites supérieures -les plus riches en Mo-, présentent la structure hexagonale-rhomboédrique, mais souvent, aux limites inférieures, une déformation triclinique : la détermination précise, par l'étude des diagrammes de diffraction X, de la limite inférieure devient délicate : ainsi, nous ne pouvons nous prononcer dans le domaine MMo_2S_3 - MMo_3S_4 ; par contre, cette dernière phase existe pure, dans tous les cas.

La nature des impuretés qui apparaissent aux limites dépend de la température de préparation ; ce sont essentiellement :

- le sulfure MoS_2 , le sulfure Mo_2S_3 et les thiocomposés $\text{M}'\text{Mo}_2\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$), dont les raies les plus intenses se distinguent des raies de la solution solide ;
- le molybdène métal, de symétrie ccc, dont les raies X caractéristiques se confondent souvent avec celles de nos phases ; c'est par une étude d'intensité des raies de diffraction X en fonction de la composition que l'on peut conclure à la présence du molybdène. Un exemple sera détaillé lors de l'étude de $\text{Co}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$.

1-2-4 Solutions solides hexagonales-rhomboédriques

Les solutions solides $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) sont hexagonales-rhomboédriques dans tout le domaine d'existence, et présentent des variations notables des paramètres avec la teneur x de l'élément M.

1-2-4-1 Etude détaillée de $\text{Co}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

La solution solide $\text{Co}_{1-y}\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ varie de CoMo_3S_4 à $\text{Co}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (CoMo_5S_6), mais ces limites dépendent de la température. De plus, ces phases peuvent être déficitaires ou excédentaires en cobalt.

1-2-4-1-1 Impuretés

Aux limites supérieures de la solution solide, la première impureté visible est le molybdène métal. Le tableau II-3 montre la coïncidence des raies du molybdène (ccc) et de la phase $\text{Co}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (CoMo_5S_6). D'après ce tableau, nous voyons que l'augmentation notable d'intensités des raies hkl : 131 et 505 seront un indice de la présence de molybdène.

TABLEAU II-3

Mo(ccc)			CoMo_5S_6		
hkl	d_{hkl}	I/I ₀	hkl	d_{hkl}	I/I ₀
110	2,225	100	131	2,237	40
200	1,574	21	502	1,573	1
211	1,285	39	505	1,284	7

Pour des compositions encore supérieures (" CoMo_6S_7 "), apparaît Mo_2S_3 . En dessous de la limite inférieure CoMo_3S_4 , apparaît CoMo_2S_4 .

Le tableau II-4 donne un exemple de traitement thermique à 1000° C, à partir de divers mélanges de composition $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, et les diverses phases qui en résultent.

TABLEAU II-4

Composition du mélange	Traitement à 1000° C	Résultats obtenus
$\text{Co}_{0,33}\text{Mo}_3\text{S}_4 \rightarrow$	$\text{Co}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4 + \text{Mo}_2\text{S}_3(1, 5) + \text{Mo}$	
$\text{Co}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4 \rightarrow$	$\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4 + \text{Mo}_2\text{S}_3(0, 3) + \text{MoS}_2(0, 12)$	
$\text{Co}_{0,75}\text{Mo}_3\text{S}_4 \rightarrow$		$+ \text{MoS}_2(0, 6)$
$\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_3\text{S}_4 \rightarrow$		$+ \text{MoS}_2(0, 4)$
$\text{Co}\text{Mo}_3\text{S}_4 \rightarrow$	CoMo_3S_4	
$\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{S}_4 \rightarrow$	CoMo_3S_4	$+ \text{CoMo}_2\text{S}_4(0, 75)$

Les chiffres placés entre parenthèses indiquent le rapport entre l'intensité des raies les plus fortes de Mo_2S_3 ($d = 5,46 \text{ \AA}$), de MoS_2 ($d = 6,12 \text{ \AA}$) ou de CoMo_2S_4 ($d = 5,72 \text{ \AA}$) et de la raie 122 ($d \sim 2,66 \text{ \AA}$) de la solution solide.

En conclusion, la seule phase pure ainsi préparée est CoMo_3S_4 , et il apparaît, de plus, d'autres phases de la solution solide.

1-2-4-1-2 Influence des températures sur les limites

La température joue un rôle important sur les diverses compositions de la solution solide. Une telle influence a été observée sur Mo_3Te_4 (figure II-2). Nous avons préparé la phase $\text{Co}_{1-y}\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ à 1000° C et à 1180° C. A 1000° C, les limites de la solution solide sont CoMo_3S_4 et CoMo_5S_6 . A 1180° C, la solution solide se réduit à la seule composition CoMo_4S_5 .

1-2-4-1-3 Insertion de cobalt

A la température de 1180° C, la phase $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (CoMo_4S_5) peut être excédentaire ou déficitaire en cobalt, avec les limites : $\text{CoMo}_{3,2}\text{S}_4$ et $\text{Co}_{0,66}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$.

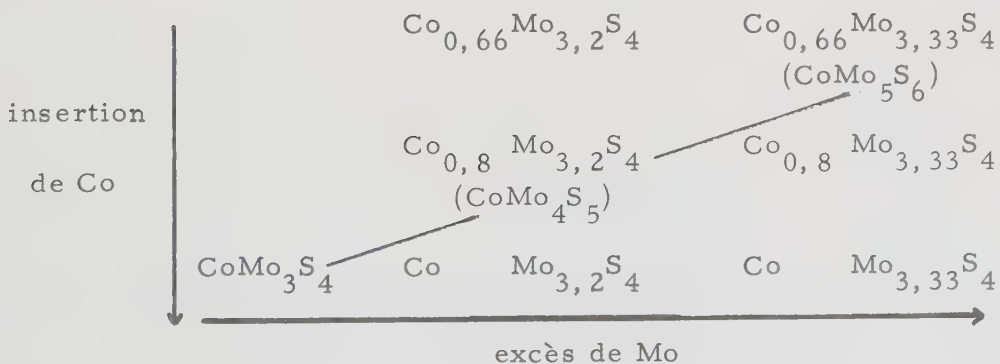
De même, à 1000° C, les phases précédentes présentent les mêmes compositions en cobalt, et la phase $\text{Co}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (CoMo_5S_6) peut accepter du cobalt en insertion jusqu'à la composition limite $\text{CoMo}_{3,33}\text{S}_4$. Enfin, à 1000° C, la composition en cobalt de la phase CoMo_3S_4 ne peut être modifiée (tableau II-4).

1-2-4-1-4 Domaine d'existence $\text{Co}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

Le tableau II-5 rassemble tous les résultats obtenus à 1000° C. A 1180° C, par contre, les compositions sont centrées sur la seule phase CoMo_4S_5 .

TABEAU II-5

Domaine d'existence de $\text{Co}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$
à 1000° C



1-2-4-2 Etude de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

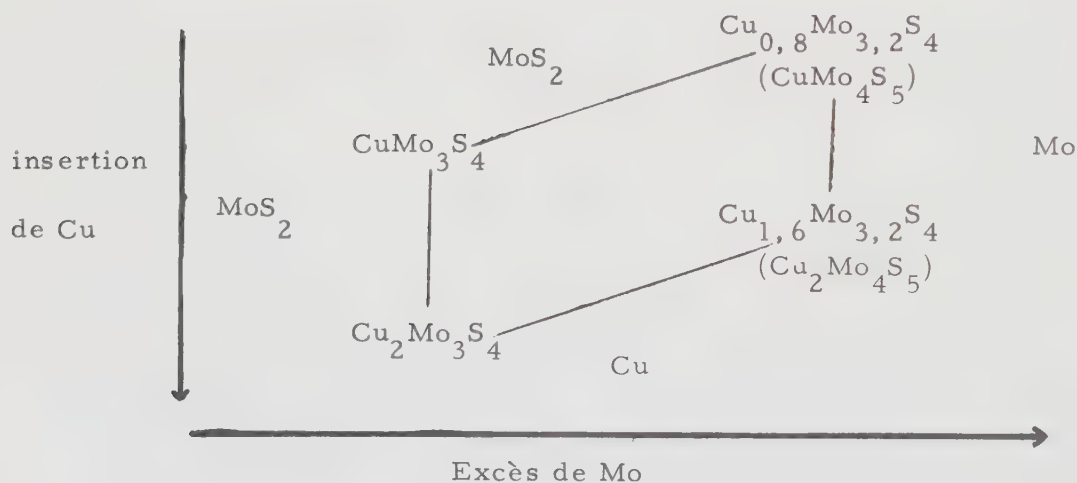
Comme dans le cas du cobalt, la solution solide préparée

à 1180° C est centrée sur $\text{Ni}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (NiMo_4S_5), et à 1000° C a pour limites NiMo_3S_4 et $\text{Ni}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (NiMo_5S_6). Le diagramme de diffraction X est identique au précédent ($M = \text{Co}$). Toutefois, l'impureté " NiMo_2S_4 " n'existe pas, et, dans ce domaine, l'impureté est MoS_2 .

1-2-4-3 Etude de $\text{Cu Mo}_{3+y}\text{S}_4$

Comme dans le cas du nickel et du cobalt, il existe, à 1000° C, une solution solide allant de CuMo_3S_4 à $\text{Cu}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (CuMo_4S_5). De plus, l'insertion de cuivre dans ces phases est très importante : elle va de CuMo_3S_4 à la limite $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4$, et de $\text{Cu}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (CuMo_4S_5) à $\text{Cu}_{1,6}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ ($\text{Cu}_2\text{Mo}_4\text{S}_5$). Le tableau II-6 montre son domaine d'existence à 1000° C, avec les principales impuretés qui apparaissent à l'extérieur de ce domaine.

TABLEAU II-6



Solution solide ($M = \text{Cu}$)

1-2-5 Solutions solides tricliniques admettant une limite hexagonale-rhomboédrique

1-2-5-1 Généralités

Pour $M = \text{Zn}, \text{Cd}$, les synthèses sont effectuées néces-

TABLEAU II-7

Solution solide $M_{1-y}Mo_{3+y}S_4$			Composition des phases déficitaires en M	
MMo_3S_4	$M_{0,8}Mo_{3,2}S_4$	$M_{0,66}Mo_{3,33}S_4$		
MMo_3S_4	$M_{Mo_4}S_5$	$M_{Mo_5}S_6$		$M_xMo_{3,33}S_4$
Fe	T	T	R	
Mg	T	T	T	$x = 0,57$
Zn	T	T	T	$R' \quad x = 0,55$
Mn	T	T	T	$R' \quad x = 0,52$
Cd	T	T	T	$R' \quad x = 0,50$

R : limite rhomboédrique

T : domaine triclinique

R' : limite rhomboédrique des phases déficitaires en M.

sairement à partir des sulfures MS, du fait de la grande volatilité de ces métaux.

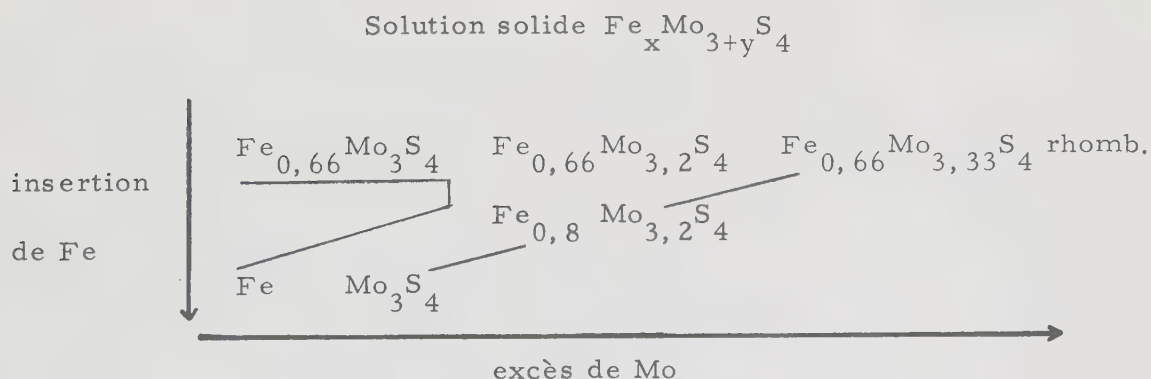
Pour M = Fe, Mn, Mg, les réactions peuvent être faites, soit à partir des éléments, soit, préférentiellement, à partir de MS, pour éviter toute attaque du tube de silice.

Pour ces divers éléments, les solutions solides sont tricliniques dans tout leur domaine d'existence, et leur limite supérieure (M = Fe) ou leurs limites supérieures déficitaires en élément M (M = Mg, Mn, Cd, Zn) sont hexagonales-rhomboédriques. Le tableau II-7 schématise leur domaine d'existence.

1-2-5-2 Etude de $\text{Fe}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

Le domaine d'existence de cette solution solide, à 1000° C, est décrit dans le tableau II-8.

TABLEAU II-8



1-2-5-2-1 Limites de la solution solide $\text{Fe}_{1-y}\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

Le domaine de cette solution s'étend de FeMo_3S_4 à $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (FeMo_5S_6) (diagonale ascendante du tableau II-8) ; cette limite supérieure est hexagonale-rhomboédrique.

La limite inférieure présente une déformation triclinique importante ; il apparaît ensuite l'impureté FeMo_2S_4 , qui n'est décelable que par des variations nettes d'intensité de quelques raies : il

nous est donc impossible de préciser exactement le domaine de la solution solide en-dessous de la composition FeMo_3S_4 .

1-2-5-2-2 Phases déficitaires en fer

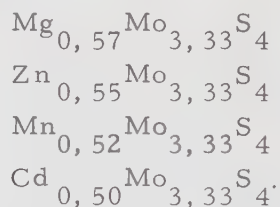
La solution solide précédente peut présenter un déficit en fer qui peut aller de $\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (FeMo_4S_5) à $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$. Les phases de composition $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ (ligne horizontale du tableau II-8) sont hexagonales-rhomboédriques, avec les mêmes paramètres, et s'étendent de $y = 0,33$ à $y = 0$.

Remarquons que le domaine d'existence de $\text{Fe}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ se réduit à 1180°C : la phase de composition $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (FeMo_5S_6) n'existe plus.

1-2-5-3 Etude de $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ (M = Mg, Zn, Mn, Cd)

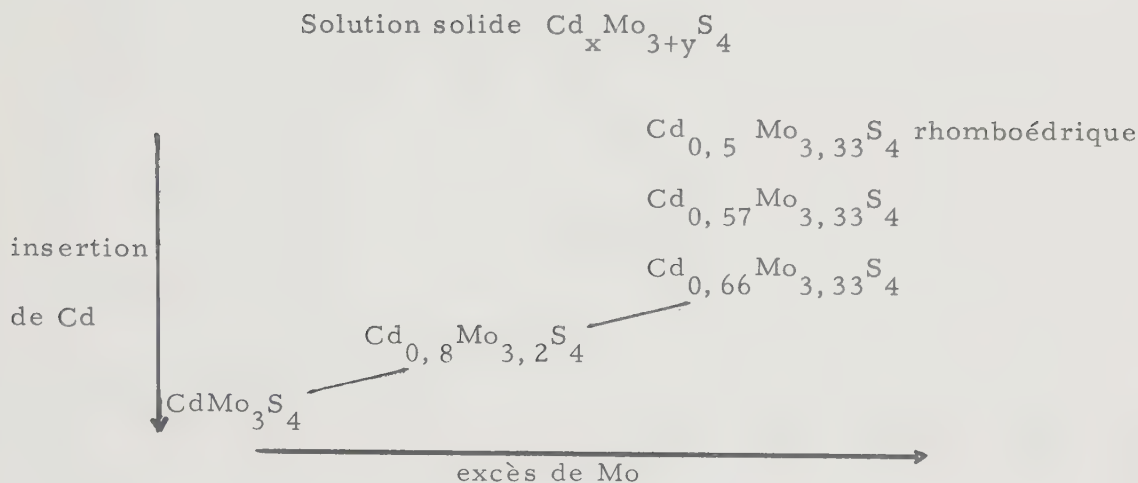
Ces phases sont tricliniques dans leur domaine d'existence, à 1000°C , entre les limites MMo_3S_4 et $\text{M}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (MMo_5S_6) ; en dessous de la limite inférieure, apparaît, comme impurété, le sulfure MS.

Les phases MMo_5S_6 , limites supérieures de ces solutions solides, peuvent être déficitaires en élément M (tableau II-7), jusqu'aux compositions suivantes :



Ces phases limites sont seules hexagonales-rhomboédriques. Le tableau II-9 donne l'exemple de $\text{Cd}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$.

TABLEAU II-9



1-2-6 Solution solide triclinique $\text{Cr}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$

Cette solution solide $\text{Cr}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ constitue une exception dans l'ensemble des solutions solides $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$: en effet, elle n'est jamais excédentaire en molybdène, et sa composition en chrome varie entre les limites $0,55 \leq x \leq 1,2$; elle apparaît comme une insertion de chrome dans un sulfure " Mo_3S_4 ".

Enfin, cette solution solide est triclinique dans tout son domaine d'existence, à 1000°C . Son diagramme X ressemble à celui de FeMo_3S_4 , qui présente une déformation triclinique d'une symétrie hexagonale-rhomboédrique.

1-3 Thiocomposés

Avec des cations M^{2+} de petits rayons ($< 0,90 \text{ \AA}$), on obtient des solutions solides étendues. Avec de plus gros cations ($R > 0,90 \text{ \AA}$) ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Ca}, \text{Sn}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Eu}, \text{Ba}$), ces solutions solides se réduisent à un domaine extrêmement restreint (Pb, Eu), ou à une seule composition. Nous appellerons ces phases des thiocomposés. Ils cristallisent tous dans le système hexagonal-rhomboédrique.

1-3-1 Préparation des sulfures MS

Il est nécessaire, lors des préparations, d'utiliser les sulfures MS et non le métal M qui est, soit trop réactif (Ba), soit volatil (Sn).

- Les sulfures alcalino-terreux sont préparés par l'action de mélanges (H_2/H_2S), à $750^\circ C$, pendant douze heures, sur les carbonates ;
- le sulfure d'euporium est préparé par action d'un courant d' H_2S , à $1250^\circ C$, pendant six heures, sur l'oxyde Eu_2O_3 ;
- les sulfures d'argent, d'étain et de plomb sont préparés par synthèse directe, en tube scellé, à $600^\circ C$.

1-3-2 Thiocomposés du plomb et de l'euporium

Ces thiocomposés existent dans un domaine très restreint de composition.

1-3-2-1 Thiocomposé du plomb

Le tableau II-10 montre les essais d'insertion de plomb dans " Mo_3S_4 " qui pouvaient conduire à " $Pb_x Mo_3S_4$ ".

TABLEAU II-10

Composition du mélange	Résultats obtenus à $1100^\circ C$
$Pb_{0,33} Mo_3S_4 \rightarrow$	$Pb_{0,5} Mo_{3,2} S_4 + Mo_2S_3 (2,60)$
$Pb_{0,5} Mo_3S_4 \rightarrow$	$Pb_{0,5} Mo_{3,2} S_4 + MoS_2 (0,80)$
$Pb_{0,57} Mo_3S_4 \rightarrow$	$Pb_{0,5} Mo_{3,2} S_4 + MoS_2 (0,15)$
$Pb_{0,6} Mo_3S_4 \rightarrow$	$Pb_{0,5} Mo_{3,2} S_4 + MoS_2 (0,20)$
$Pb Mo_3S_4 \rightarrow$	$Pb_{0,5} Mo_{3,2} S_4 + Pb \text{ distillé } + MoS_2 (0,60)$

Les chiffres entre parenthèses indiquent le rapport entre la raie forte de Mo_2S_3 ($d = 5,46 \text{ \AA}$) ou la raie forte de MoS_2 ($d = 6,12 \text{ \AA}$) et la première raie ($d = 6,55 \text{ \AA}$) du thiocomposé.

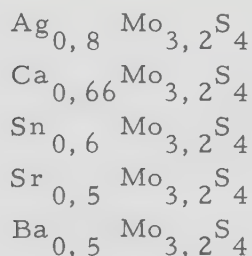
Nous remarquons que la teneur minimum de l'impureté MoS_2 apparaît pour la composition " $\text{Pb}_{0,57}\text{Mo}_3\text{S}_4$ ". Des phases pures sont obtenues par addition de molybdène : elles existent entre les compositions limites $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ et $\text{Pb}_{0,6}\text{Mo}_{3,1}\text{S}_4$. Cette phase est hexagonale-rhomboédrique, et ne présente pas de variation de paramètre avec la composition.

1-3-2-2 Thiocomposés de l'euporium

Des phases sont obtenues dans un domaine restreint, avec les compositions limites : $\text{Eu}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ et $\text{Eu}_{0,57}\text{Mo}_3\text{S}_4$. Elles sont hexagonales-rhomboédriques, avec de faibles variations de paramètres.

1-3-3 Thiocomposés $\text{M} = \text{Ag}, \text{Ca}, \text{Sn}, \text{Sr}, \text{Ba}$

Ces thiocomposés sont hexagonaux-rhomboédriques, et se formulent :



Remarque : Ces thiocomposés sont excédentaires en molybdène, et se formulent plus généralement comme les solutions solides :



II - RESULTATS RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

2-1 Préparation de cristaux

Les préparations des sulfures ternaires du molybdène conduisent à des poudres microcristallines noires, stables à l'air.

Les synthèses, à 1180° C, donnent, pour quelques éléments (M = Ni, Co, Fe), de petits monocristaux, de taille convenable pour une analyse structurale complète. Deux méthodes de cristallogénèse ont été utilisées : elles ont permis d'obtenir de petits cristaux pour l'étude aux rayons X, voir même des cristaux assez volumineux pour certaines études physiques (résistivité électrique) :

- la méthode du fondant a été employée pour cristalliser les sulfures ternaires dérivant des éléments M = Pb, Sn ou Cd ; les fondants étaient les métaux (Pb, Sn) ou les sulfures (PbS) ;
- la méthode de transport en phase gazeuse a permis de préparer de beaux monocristaux noirs, brillants, de forme cubique, souvent tronqués suivant les arêtes, d'un volume maximum de 3 mm³ (figure II-3).

2-2 Solutions solides hexagonales-rhomboédriques :

(M = Ni, Co, Cu)

L'étude radiocristallographique sur monocristal des phases MMo_3S_4 , $\text{M}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ et $\text{M}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (M = Ni, Co) conduit à une symétrie hexagonale-rhomboédrique (groupe de Laue $\bar{3}$). Les extinctions systématiques relevées sur hkl, avec $-h+k+l \neq 3n$, sont compatibles avec les groupes spatiaux R3 ou $R\bar{3}$ (4).

Les paramètres cristallins approximatifs sont obtenus par enregistrement de l'espace réciproque (radiation $\text{MoK}\alpha = 0,711 \text{ \AA}$) à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession de Buerger. Ils sont ensuite affinés, selon une méthode de moindres carrés, à l'aide d'un diffractogramme enregistré sur compteur ($\text{CuK}\alpha = 1,541 \text{ \AA}$). Les mesures de densité sur différentes compositions d'une même solution solide montrent que le nombre de motifs par maille est $Z = 2$.

Les phases microcristallines sont indexées par isotypie, sur diagramme de poudre. Dans les tableaux II-11 et II-12, sont donnés



- $M Mo_3S_4$ -

- Figure II 3 -

les caractères cristallographiques, pour différentes compositions des solutions solides hexagonales-rhomboédriques.

2-2-1 Etude pour M = Co

TABLEAU II-11

		CoMo_3S_4	$\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	$\text{Co}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$
maille	a (Å)	9,581	9,560	9,546
hexagonale	c (Å)	10,148	10,178	10,192
maille	a (Å)	6,484	6,479	6,470
rhomboédrique	$\alpha(^{\circ})$	$95^{\circ}27$	$95^{\circ}10$	95°
$V_{\text{rhomboédrique}}$	(Å ³)	268,9	268,5	268,1
c/a		1,059	1,065	1,068
$d_{\text{exp.}}$		5,74	5,76	5,78
$d_{\text{théor.}}$		5,86	5,96	6,04

Dans cette solution solide, la non-stoechiométrie de la phase centrale (CoMo_4S_5) peut se justifier par deux hypothèses :

- première hypothèse : solution solide déficitaire en soufre :

CoMo_4S_5 se formulant : $\text{Co}_{0,75}\text{Mo}_3\text{S}_{3,75}$, avec une densité théorique de 5,59 ;

- deuxième hypothèse : solution solide excédentaire en molybdène :

CoMo_4S_5 se formulant : $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$, avec une densité théorique de 5,96.

Comme la densité expérimentale est de 5,76, on doit donc retenir la seconde hypothèse. D'ailleurs, les densités expérimentales sont généralement inférieures aux densités théoriques, du fait de l'écart à la compacité idéale dans les solides, surtout pulvérulents.

Remarquons, dans le tableau II-11 que a_H augmente et que c_H diminue avec une composition croissante en cobalt, et que le volume de la maille augmente peu ; ces variations sont liées à la teneur en cobalt, et non à celle du molybdène ; en effet, les phases : CoMo_3S_4 , $\text{CoMo}_{3,2}\text{S}_4$ et $\text{CoMo}_{3,33}\text{S}_4$ (tableau II-5) ont les mêmes paramètres.

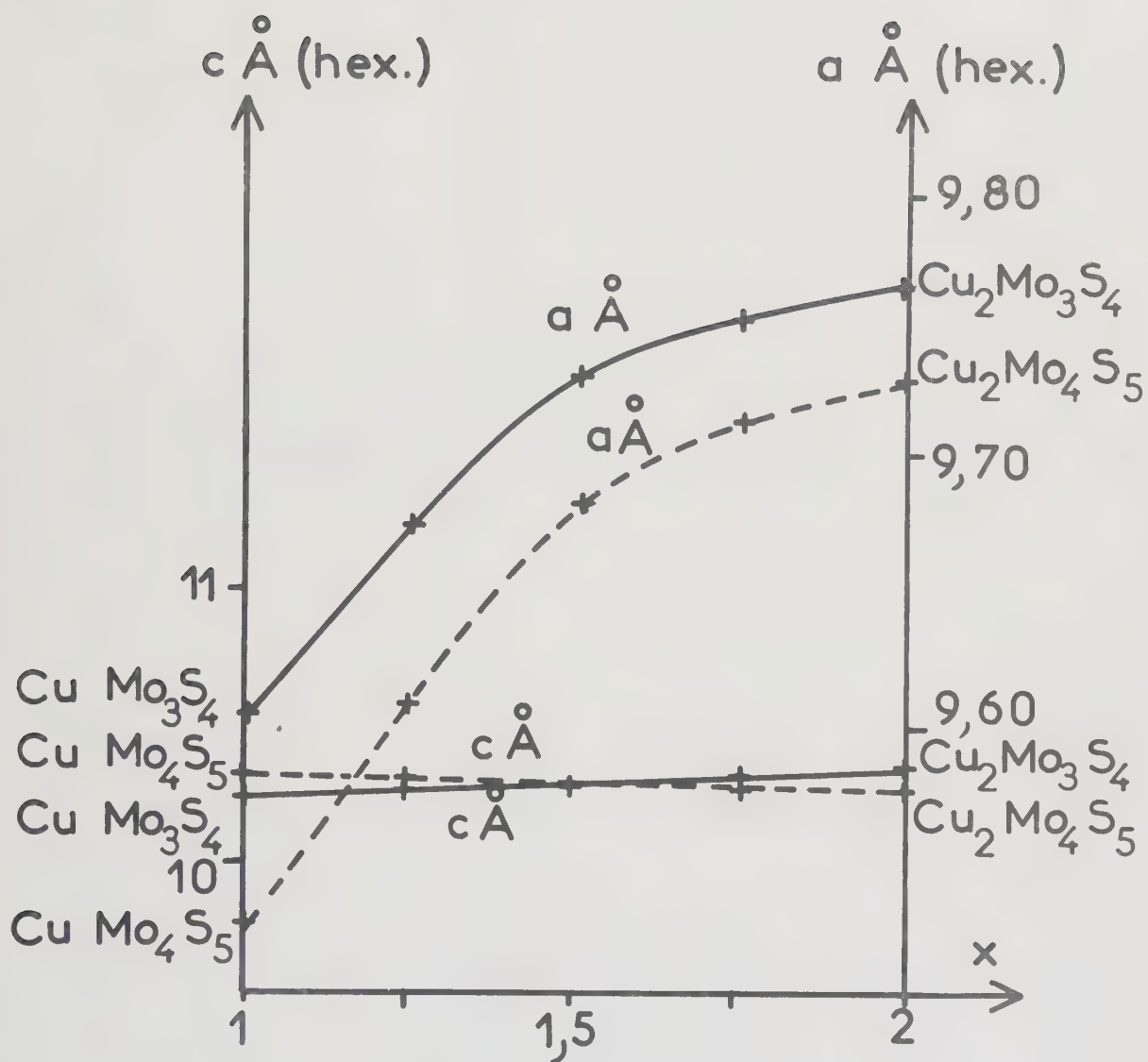
Rappelons que les binaires Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 ne présentent pas de variations de leurs paramètres, dans leur domaine de non-stoechiométrie.

Dans l'Annexe B, tableaux 1, 2, 3, sont données les distances interréticulaires observées et calculées, ainsi que les indexations hkl rhomboédriques et hkil hexagonales de leurs diffractogrammes.

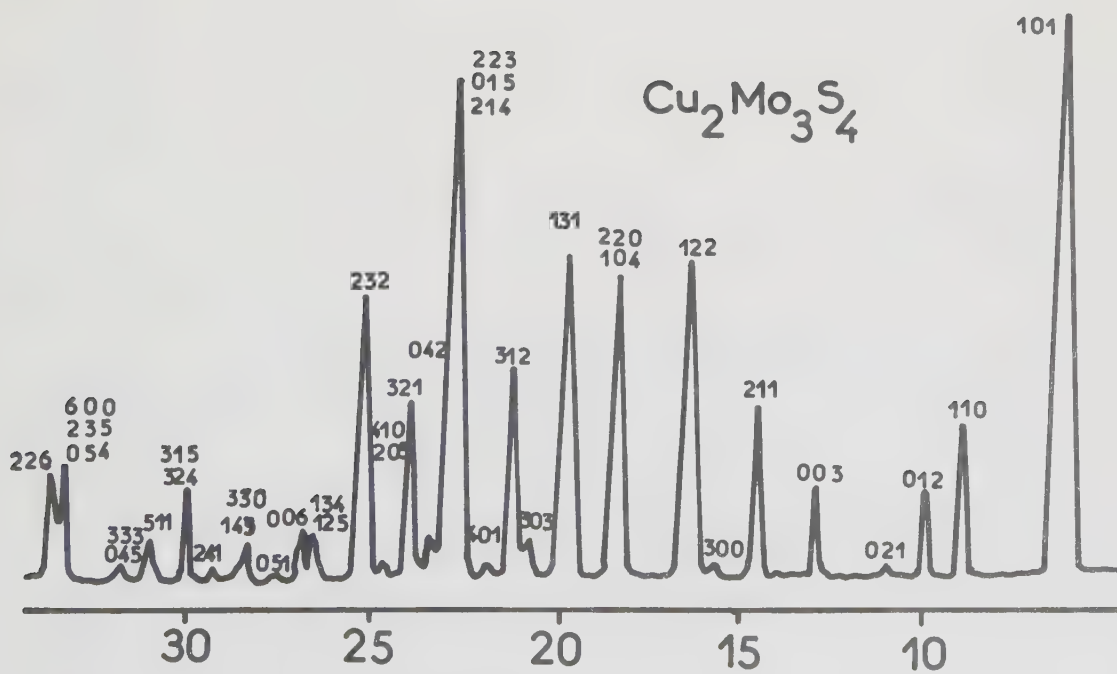
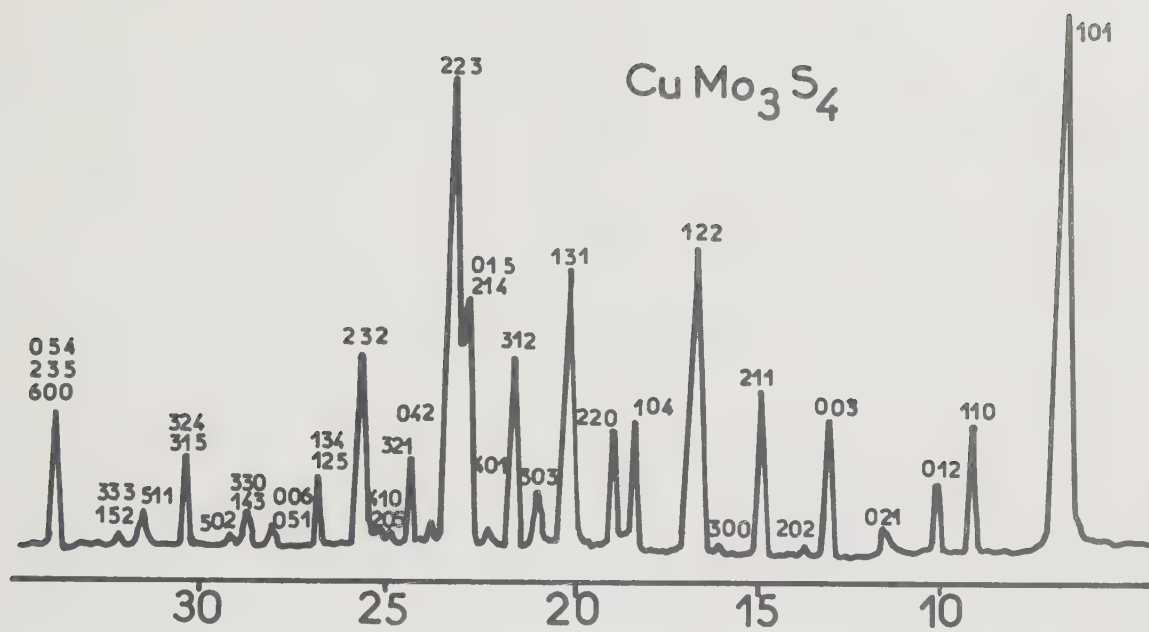
2-2-2 Etude pour M = Ni

TABLEAU II-12

		NiMo_3S_4	$\text{Ni}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	$\text{Ni}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$
maille	$a (\text{\AA})$	9,508	9,496	9,480
hexagonale	$c (\text{\AA})$	10,235	10,218	10,207
maille	$a (\text{\AA})$	6,463	6,454	6,444
rhomboédrique	$\alpha(^{\circ})$	$94^{\circ}70$	$94^{\circ}70$	$94^{\circ}70$
$V_{\text{rhomboédrique}}$	$(\text{\AA}^3)$	267,1	266,0	264,8
c/a		1,076	1,076	1,076
d_{exp}		5,84	5,95	5,83
$d_{\text{théor.}}$		5,90	6,02	6,10



- Figure II 4 -



- Figure II 5 -

Dans l'hypothèse d'une non-stoechiométrie en soufre, la phase $\text{Ni}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (NiMo_4S_5) s'écrirait $\text{Ni}_{0,75}\text{Mo}_3\text{S}_{3,75}$. Dans ce cas, la densité théorique serait de 5,64. L'hypothèse d'une non-stoechiométrie par excès de molybdène doit être retenue.

Dans l'Annexe B, le tableau 4 donne les distances interréticulaires observées et calculées, ainsi que les indexations rhomboédriques et hexagonales du diffractogramme de NiMo_3S_4 .

2-2-3 Etude pour $M = \text{Cu}$

La figure II-4 représente les variations des paramètres hexagonaux de cette solution solide entre : $\text{Cu}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ ($1 \leq x \leq 2$) et $\text{Cu}_x\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ ($0,8 \leq x \leq 1,6$) ou $\text{Cu}_x\text{Mo}_4\text{S}_5$ ($1 \leq x \leq 2$) ; nous avons choisi l'écriture $\text{Cu}_x\text{Mo}_4\text{S}_5$ pour la représentation du diagramme, pour des raisons de commodité.

Notons que les paramètres rhomboédriques varient, pour a_R , de $6,48 \text{ \AA}$ à $6,59 \text{ \AA}$, et pour α , de $94^\circ 50$ à $95^\circ 57$, de $\text{Cu}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ à $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4$. Les diagrammes X de CuMo_3S_4 et de $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4$ sont présentés sur la figure II-5, avec leurs indexations hexagonales.

La variation importante des paramètres est mise en évidence par la séparation marquée des raies 220 et 104, ainsi que des raies 223 et 214-015.

Les distances interréticulaires calculées et observées des phases CuMo_3S_4 et $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4$ sont données dans l'Annexe B, tableaux 5 et 6.

2-3 Solutions solides tricliniques avec limite hexagonale-rhomboédrique : $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ ($M = \text{Fe, Mn, Mg, Zn, Cd}$)

L'étude radiocristallographique a été faite :

- sur un monocristal de FeMo_3S_4 ; la maille présente une symétrie triclinique (groupe de Laue $\bar{1}$)

- sur un monocristal de $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$: cette phase présente une symétrie hexagonale-rhomboédrique (groupe de Laue $\bar{3}$). Les extinctions systématiques relevées sur hkil, avec $-h+k+l \neq 3n$, sont compatibles avec les groupes spatiaux $R\bar{3}$ ou $R\bar{3}$.

Pour les autres éléments M, le diagramme de diffraction X de la limite de la solution solide, déficitaire en élément M (Ex : $\text{Cd}_{0,5}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$), a été indexé, par isotypie, dans une maille hexagonale-rhomboédrique.

2-3-1 Résultat pour M = Fe

Les paramètres cristallins de $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$ (FeMo_5S_6), déterminés approximativement sur chambres de Weissenberg et de Buerger, ont été affinés sur diagramme de poudre, par la méthode des moindres carrés.

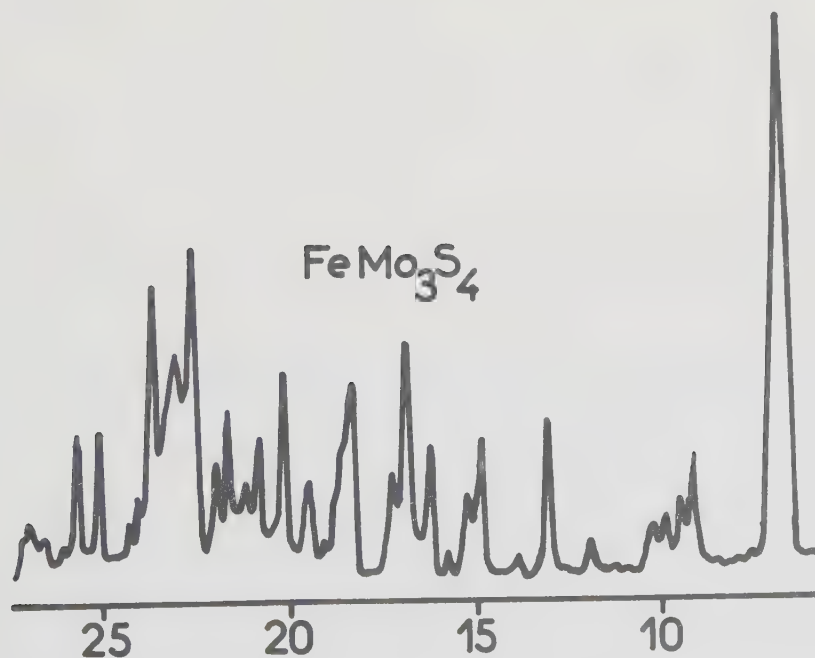
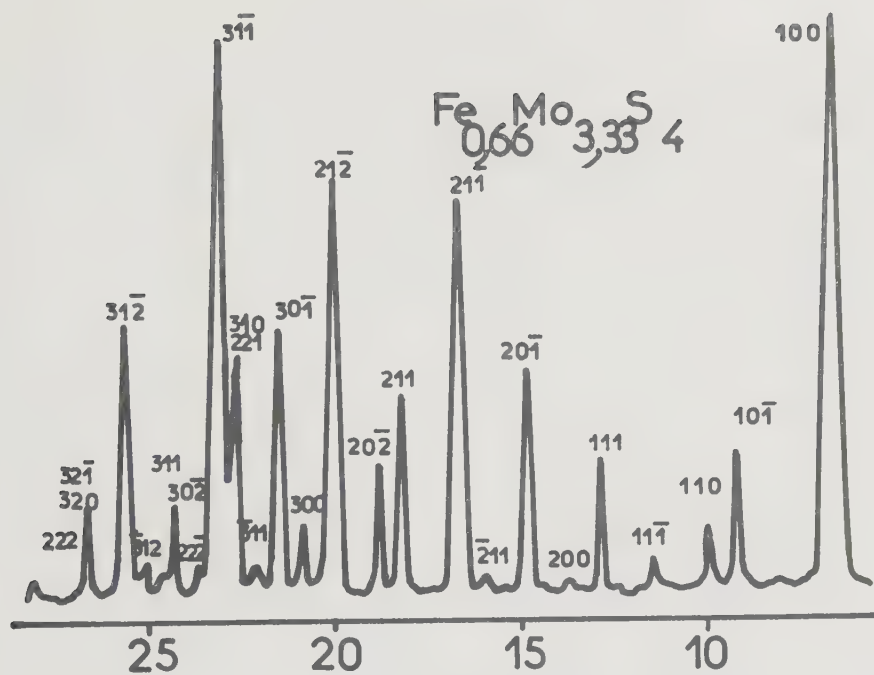
$$\begin{array}{l} \text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4 \quad \begin{array}{lll} a_H (\text{\AA}) = 9,564 & c_H (\text{\AA}) = 10,273 & c/a = 1,074 \\ a_R (\text{\AA}) = 6,497 & \alpha = 94^\circ 78 & V_R (\text{\AA}^3) = 271,3 \end{array} \end{array}$$

Les diagrammes X (figure II-6) de $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$, avec son indexation rhomboédrique, et de FeMo_3S_4 montrent la déformation triclinique de la solution solide. Les tableaux 7 et 8 de l'Annexe B présentent les distances interréticulaires de ces deux phases.

2-3-2 Résultats pour M = Mn, Mg, Zn, Cd

Pour ces éléments, la solution solide présente une déformation triclinique analogue à celle du fer. Les paramètres hexagonaux-rhomboédriques, pour les compositions limites déficitaires en élément M, sont donnés dans le tableau II-13.

En annexe B, tableaux 9, 10, 11, 12, sont données les distances interréticulaires, avec leurs indexations.



- Figure II 6 -

TABLEAU II-13

Phases	Maille hexagonale		Maille rhomboédrique			
	$a_H(\text{\AA})$	$c_H(\text{\AA})$	$a_R(\text{\AA})$	α	$V_R(\text{\AA}^3)$	c/a
$\text{Mg}_{0,57}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$	9,490	10,550	6,510	$93^\circ 58'$	274,3	1,112
$\text{Zn}_{0,55}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$	9,545	10,282	6,489	$94^\circ 68'$	270,4	1,077
$\text{Mn}_{0,52}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$	9,480	10,522	6,500	$93^\circ 63'$	273,0	1,110
$\text{Cd}_{0,50}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$	9,440	10,720	6,517	$92^\circ 82'$	275,8	1,136

2-4 Solutions solides tricliniques $\text{Cr}_x\text{Mo}_{3-y}\text{S}_4$

Un monocristal de composition CrMo_3S_4 a été étudié ;
les paramètres cristallographiques sont :

$$\begin{array}{l} \text{CrMo}_3\text{S}_4 \\ a = 6,577 \text{\AA} \quad b = 6,527 \text{\AA} \quad c = 6,475 \text{\AA} \quad V = 266 \text{\AA}^3 \\ \alpha = 94^\circ 64' \quad \beta = 90^\circ 60' \quad \gamma = 98^\circ \end{array}$$

Dans l'Annexe B, le tableau 13 donne les distances interréticulaires pour la composition CrMo_3S_4 de cette solution solide triclinique.

2-5 Thiocomposés hexagonaux-rhomboédriques $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ (M = Sn, Pb, Ag, Ca, Sr, Ba, Eu)

2-5-1 M = Sn, Pb

Des monocristaux de $\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ et $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ ont été préparés en utilisant SnS ou PbS en excès comme fondant. Ces composés cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe de Laue $\bar{3}$). Les extinctions systématiques relevées sur hkil, avec $-h+k+l \neq 3n$, sont compatibles avec les groupes d'espace $R\bar{3}$ ou $R\bar{3}$. Dans le tableau II-14, sont données les caractéristiques cristallogra-

priques de ces thiocomposés.

TABLEAU II-14

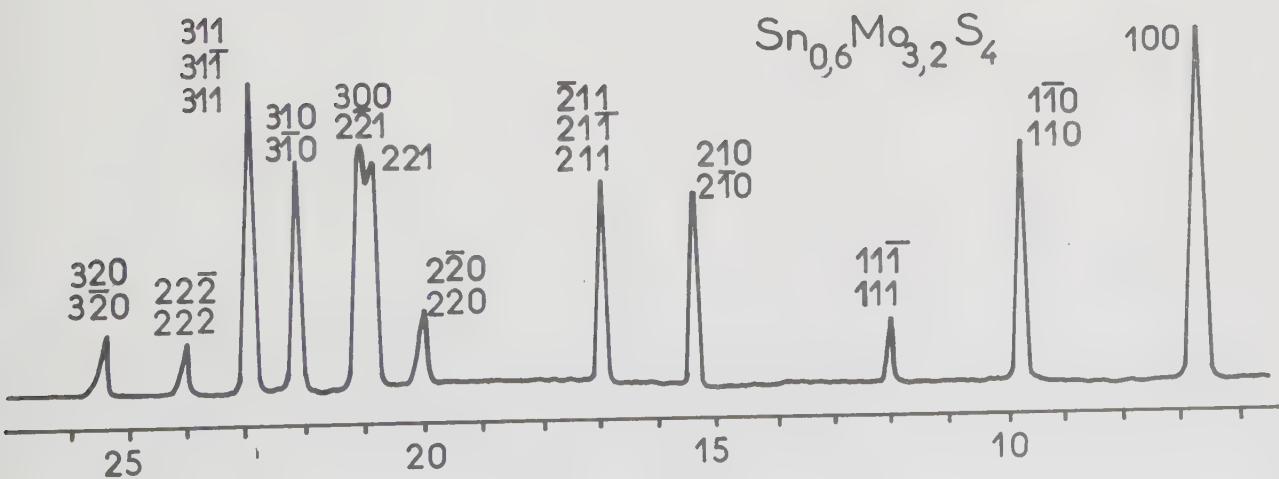
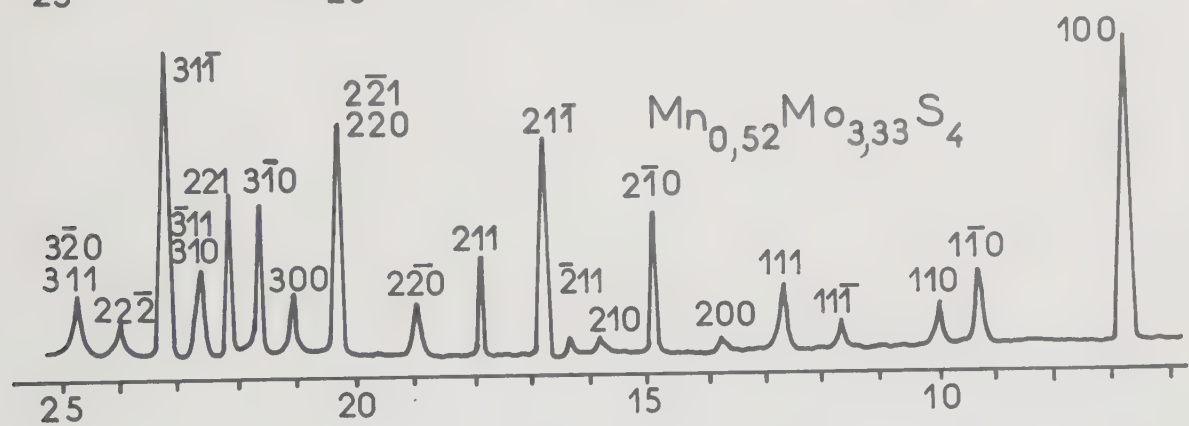
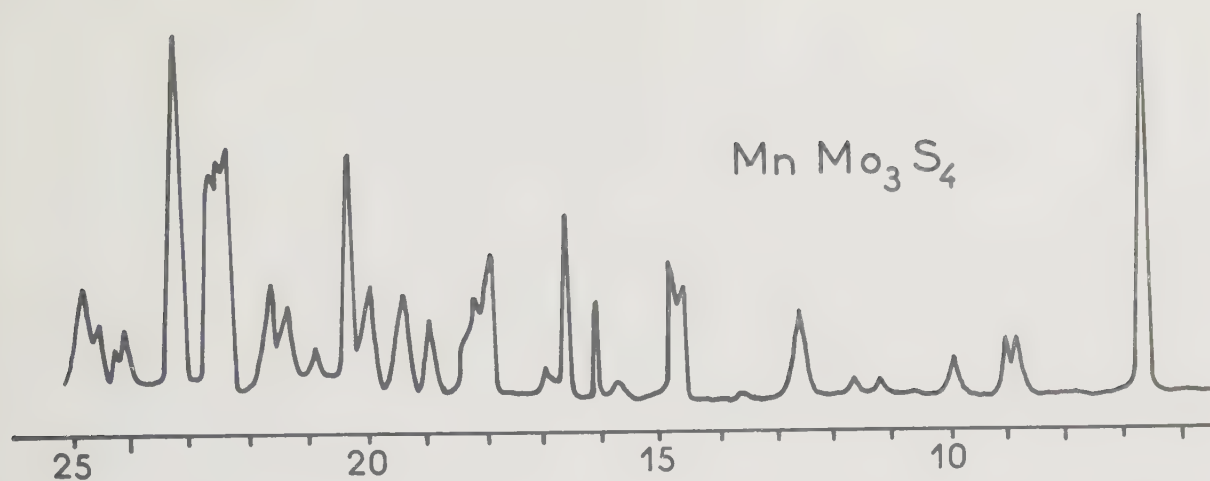
Phases	Maille hexagonale		Maille rhomboédrique					
	$a_H(\text{\AA})$	$c_H(\text{\AA})$	$a_R(\text{\AA})$	α	$V_R(\text{\AA}^3)$	c/a	d_{exp}	$d_{\text{th.}}$
$\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	9,19	11,34	6,52	$89^\circ 73$	276,5	1,234	5,62	6,05
$\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	9,20	11,43	6,54	$89^\circ 47$	279,2	1,242	6,10	6,38

L'angle α est ici très proche de 90° , mais la symétrie rhomboédrique a bien été mise en évidence par le diagramme de Laue, dans les deux cas.

Dans la figure II-7, sont comparés les diagrammes X d'un thiocomposé avec $\alpha < 90^\circ$: $\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$, et d'une limite rhomboédrique d'une solution solide avec $\alpha > 90^\circ$: $\text{Mn}_{0,52}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$, avec sa déformation triclinique : MnMo_3S_4 .

L'angle α de ces thiocomposés étant voisin de 90° , la superposition des plans réticulaires ne permet pas de donner leurs paramètres avec plus de deux chiffres significatifs. D'ailleurs, ESPELUND (2) indexait le spectre Debye-Scherrer de " SnMo_6S_7 " en une maille cubique $a = 6,53 \text{ \AA}$, à l'exception de quelques raies dues aux impuretés (Mo et Mo_2S_3).

Récemment, lors d'une étude de la phase " PbMo_6S_8 ", MAREZIO (68) lui attribue la formule structurale : $\text{Pb}_{0,92}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}$. Elle correspond à un déficit en soufre, avec une densité théorique $d = 5,98$. Cette formule, pour la composition, est identique à celle que nous proposons : $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ ou $\text{Pb}_1\text{Mo}_{6,40}\text{S}_8$, avec une densité théorique $d = 6,38$; la densité expérimentale étant de $d_{\text{exp}} = 6,10$, nous retenons la deuxième formule, qui correspond à un excès de molybdène.



- Figure II 7 -

Les tableaux 14 et 15 de l'Annexe B indiquent, pour ces deux thiocomposés, les distances interréticulaires observées et calculées.

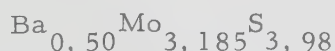
2-5-2 M = Ag, Ca, Sr, Ba, Eu

Les diagrammes X des phases $M_x Mo_{3+y} S_4$, pour M = Ag, Ca, Sr, Ba et Eu, sont indexés sur poudre, par isotypie avec ceux des phases précédentes, en une maille hexagonale-rhomboédrique (tableau II-15).

Remarque :

a) Le thiocomposé $Ag_{0,8} Mo_{3,2} S_4$, par sa valeur de l'angle α ($\sim 92^\circ$), fait la transition entre les thiocomposés et les solutions solides rhomboédriques. Le volume de la maille semble exclure la possibilité d'existence d' Ag^+ , dans cette phase ;

b) nous avons cherché, sur un cas particulier $Ba_{0,5} Mo_{3,2} S_4$ à déterminer sa teneur exacte en molybdène. Un produit de composition " $Ba_{0,5} Mo_{3,5} S_4$ " contient du molybdène en excès, visible aux rayons X ; il a été traité par HCl au demi, pendant deux mois : le molybdène en impureté passe en solution ; le résidu, après identification par diffraction X, a été soumis à l'analyse chimique qui conduit à la composition :



très proche de $Ba_{0,5} Mo_{3,2} S_4$. La densité expérimentale de cette phase est de 5,56, et sa densité théorique $d = 5,69$. La densité théorique d'une phase " $Ba_{0,5} Mo_3 S_4$ " est de 5,50. Donc, l'hypothèse d'une non-stoechiométrie par excès de molybdène est encore vérifiée.

Les distances interréticulaires observées et calculées pour ces thiocomposés sont indiquées dans les tableaux 16, 17, 18, 19, 20, 21 en Annexe B.

2-6 Conclusion

Tous ces sulfures ternaires du molybdène divalent sont donc caractérisés par une maille hexagonale-rhomboédrique, avec, pour certains cations, une déformation triclinique.

La maille rhomboédrique possède :

- un paramètre a_R de l'ordre de 6,50 Å ;
- un angle $\alpha < 90^\circ$, dans le cas des thiocomposés, c'est-à-dire pour les gros cations ;
- un angle $\alpha > 90^\circ$, dans le cas des solutions solides, c'est-à-dire pour les petits cations ;

Pour une même composition en cation, les volumes de la maille augmentent en fonction du rayon ionique.

III - ETUDE STRUCTURALE

Les structures de NiMo_3S_4 (69) et de $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (70) ont été réalisées par D. GRANDJEAN, Mme O. BARS, J. GUILLEVIC et H. LE STRAT, sur des monocristaux que nous avons préparés. Récemment, M. MAREZIO (68) a publié une étude structurale du thiocomposé du plomb.

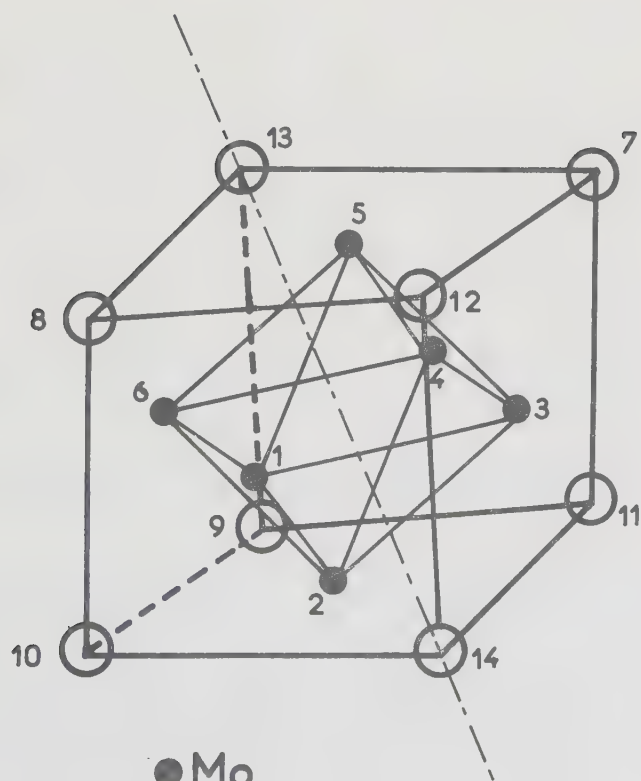
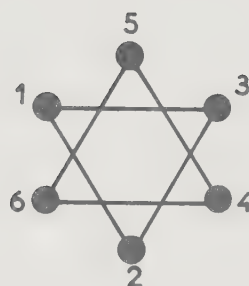
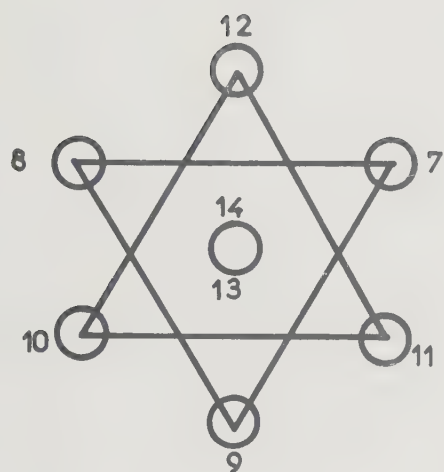
Nous décrirons ces structures de façon détaillée ; elles justifient nos formulations et permettent d'expliquer les propriétés chimiques et physiques des sulfures ternaires du molybdène divalent.

3-1 Motif (Mo_6S_8)

Ces deux structures présentent un motif (Mo_6S_8) par maille-unité. Idéalement, ce motif peut être décrit comme un cluster octaédrique Mo_6 inscrit dans un cube S_8 , les atomes de molybdène occupant les centres des faces du cube (figure II-8). Dans cet octaèdre Mo_6 , les distances Mo-Mo sont très courtes, de l'ordre de la distance Mo-Mo dans le métal.

TABLEAU II-15

Phases	Maille hexagonale		Maille rhomboédrique					
	a _H (Å) °	c _H (Å) °	a _R (Å) °	α	V _R (Å ³) °	c/a	d _{exp}	d _{théo.}
Ag _{0,8} Mo _{3,2} S ₄	9,32	10,83	6,48	91°95	275,6	1,162	5,86	6,38
Ca _{0,66} Mo _{3,2} S ₄	9,17	11,30	6,50	89°77	274,3	1,232	5,36	5,59
Sr _{0,5} Mo _{3,2} S ₄	9,23	11,47	6,56	89°44	282,1	1,243	5,43	5,64
Ba _{0,5} Mo _{3,2} S ₄	9,31	11,70	6,64	89°	292,7	1,257	5,56	5,69
Eu _{0,5} Mo _{3,2} S ₄	9,18	11,45	6,53	89°30	278,5	1,247	5,74	6,08
Eu _{0,57} Mo ₃ S ₄	9,17	11,54	6,54	88°96	280,1	1,258	5,77	5,97



○ S

● Mo

— Motif $\text{Mo}_6 \text{S}_8$ avec la symétrie D_{3d} —

— Figure II 8 —

3-1-1 Motif (Mo_6S_8) dans NiMo_3S_4

Des monocristaux noirs, brillants, de dimension de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres, ont été obtenus par synthèse directe, à 1150° C. NiMo_3S_4 cristallise dans le système hexagonal-rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}$), avec deux motifs formulaires par maille, soit : $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. Le tableau II-12 donne les caractéristiques radiocristallographiques. Les coordonnées relatives des atomes de molybdène, de soufre et de nickel, ainsi que les facteurs d'agitation thermique et les taux d'occupation τ , sont indiqués dans le tableau II-16, le facteur R étant de 0,077.

TABLEAU II-16

Atomes	Positions	x	y	z	B_{eq}	τ
Mo	(6f)	0,21734(6)	0,40455(6)	0,54305(6)	0,589	1
S(1)	(6f)	0,3781 (2)	0,1330 (2)	0,7270 (2)	0,853	1
S(2)	(2c)	0,1999 (2)	0,1999 (2)	0,1999 (2)	1,110	1
Ni(1)	(6f)	0,0144 (9)	0,3458 (9)	0,9404 (9)	1,45(7)*	0,166
Ni(2)	(6f)	0,0558 (11)	0,0797 (11)	0,8192 (10)	1,89(8)*	0,166

* Les facteurs d'agitation thermique sont isotropes

Les écarts-types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.

Les six atomes de molybdène sont en position générale (6f), six atomes de soufre en (6f), et les deux autres en position spéciale (2c) : position xxx, donc situés sur l'axe ternaire.

Chaque atome de nickel de la phase $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ est en position générale (6f), d'où un taux d'occupation de 1/6 sur chaque site.

On retrouve donc, au niveau des atomes de molybdène et de soufre, un motif (Mo_6Y_8) analogue à celui qui existe dans le binaire Mo_3Se_4 (61).

Dans ce motif (Mo_6S_8), les six atomes de molybdène forment un cluster Mo_6 octaédrique déformé, de symétrie D3d. Les longueurs de liaison Mo-Mo sont de deux types : $2,69 \text{ \AA}$ (axe 3) et $2,76 \text{ \AA}$ (tableau II-17).

Les huit atomes de soufre sont disposés selon un cube déformé, de symétrie D3d, les longueurs soufre-soufre étant de deux types : $3,35 \text{ \AA}$ et $3,58 \text{ \AA}$. Les liaisons Mo-S sont de quatre types : $2,41 \text{ \AA}$, $2,50 \text{ \AA}$, $2,45 \text{ \AA}$ et $2,48 \text{ \AA}$, soit une valeur moyenne de $2,46 \text{ \AA}$ (tableau II-17).

3-1-2 Motif (Mo_6S_8) dans $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$

Des monocristaux noirs, de forme cubique (0,1 mm d'arête environ), ont été préparés, à 1150° C , en utilisant comme fondant le plomb.

$\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ cristallise dans une maille hexagonale-rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}$), avec deux motifs formulaires par maille, soit : $\text{PbMo}_{6,4}\text{S}_8$. Le tableau II-14 donne les caractéristiques radiocristallographiques. Les coordonnées relatives des atomes de molybdène, de soufre et de plomb, ainsi que les facteurs d'agitation thermique et les taux d'occupation, sont indiqués dans le tableau II-18, le facteur R étant de 0,047.

Nous retrouvons ici le même motif (Mo_6S_8), de symétrie D3d. Les liaisons Mo-Mo sont égales à $2,68 \text{ \AA}$ (axe 3), et $2,73 \text{ \AA}$, les longueurs S-S sont de $3,43 \text{ \AA}$ et $3,47 \text{ \AA}$. Les liaisons Mo-S sont égales à $2,45 \text{ \AA}$, $2,51 \text{ \AA}$, $2,45 \text{ \AA}$ et $2,38 \text{ \AA}$, la distance moyenne Mo-S est de $2,45 \text{ \AA}$.

TABLEAU II-17

En Å et en (°)	"PbMo ₆ S ₈ "	NiMo ₃ S ₄	Mo ₃ Se ₄	Mo ₃ S ₄
Liaisons Mo-Mo	2,679	2,691	2,684	2,698
intracluster	2,727	2,765	2,836	2,862
Mo-Mo intercluster	3,267	3,185	3,266	3,084
Angles	60°	60°	60°	60°
entre de Mo ₆	60°59	60°88	61°76	61°88
arêtes	58°82	58°24	56°48	56°25
Liaisons S-S (Se-Se)	3,429	3,353	3,497	3,310
(cube de Mo)	3,472	3,577	3,738	3,550
Liaisons S-S (Se-Se)	3,491	3,360	3,380	3,339
intermotifs	3,532	3,523	3,581	3,538
Angles	88°60	89°38	89°34	89°90
entre de S ₈ (Se ₈)	92°12	94°23	94°38	93°97
arêtes	90°67	86°77	86°68	85°94
S _{2c} -S-S _{2c} chaînes	140°05	137°31	138°54	138°01
S-S-S	140°15	140°02	140°30	139°86
Liaisons Mo-S _{6f}	2,447	2,451	2,572	2,431
dans	2,452	2,408	2,545	2,426
	2,510	2,496	2,587	2,460
motif Mo-S _{2c}	2,381	2,477	2,547	2,439
Liaison Mo-S _{6f}	2,559	2,460	2,598	2,425
intermotif				
Mo-S pyramide à	2,477	2,458	2,570	2,436
base carrée				

TABLEAU II-18a (70)

	x	y	z		B _{eq}	τ
Mo (6f)	0, 22724 (4)	0, 41622 (4)	0, 56197 (4)		0, 663	1, 00
S(1) (6f)	0, 38284 (15)	0, 12529 (15)	0, 74185 (15)		0, 913	1, 00
S(2) (2c)	0, 24339 (15)	0, 24339 (15)	0, 24339 (15)		1, 129	1, 00
Pb(1)(1a)	0	0	0	.	1, 960	0, 92
Pb(2)(2c)	0, 0668 (6)	0, 0668 (6)	0, 0668 (6)		0, 995	0, 04

TABLEAU II-18b (68)

	x	y	z	β ₁₁	β ₁₂	B _{eq}	τ
Mo	0, 2273 (3)	0, 4159 (3)	0, 5617 (3)			0, 20 (4)	1, 00
S(1)	0, 3832 (8)	0, 1256 (8)	0, 7429 (8)			0, 17 (7)	1, 00 (2)
S(2)	0, 2424 (10)	0, 2424 (10)	0, 2424 (10)			0, 17 (9)	0, 75 (6)
Pb(1)	0	0	0	0, 0113 (4)	0, 0007 (3)		0, 92 (1)

3-2 Arrangement tridimensionnel des motifs (Mo_6S_8)

La maille élémentaire comporte un motif (Mo_6S_8) dans lequel les atomes de soufre constituant une face déformée du cube ne sont pas situés dans un même plan (figure II-9). Ces motifs (Mo_6S_8) sont assemblés à l'aide de liaisons Mo-S : liaison entre un molybdène du premier motif et un soufre du second, et entre un soufre du premier motif et un molybdène du second. Ces liaisons Mo-S intercluster, égales entre elles, sont de 2,46 Å dans NiMo_3S_4 , et de 2,56 Å dans $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (tableau II-17).

Ces liaisons courtes Mo-S intercluster se manifestent à cause de la déformation du réseau cubique simple de soufres, liée au basculement des motifs (Mo_6S_8), par rapport aux plans cristallographiques (figure II-10). Ce basculement est caractérisé par un angle qu'on appellera "angle d'inclinaison". Dans $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$, il est de 15° (68), et dans NiMo_3S_4 de 21°.

Un tel arrangement laisse, le long des axes rhomboédriques, des tunnels vacants, où se logeront les atomes de plomb ou de nickel.

Les huit atomes de soufre du motif (Mo_6S_8) forment, avec les soufres des autres motifs, deux types de chaînes en zig-zag, orientées suivant les trois directions cristallographiques (figure II-9), constituant un réseau cubique simple déformé.

Les liaisons soufre-soufre inter-chaînes et intra-chaînes sont de :

$$\begin{array}{ccccccc} 3,577 \text{ Å} & ; & 3,360 \text{ Å} & ; & 3,353 \text{ Å} & ; & 3,523 \text{ Å} \text{ dans } \text{NiMo}_3\text{S}_4 \\ 3,472 \text{ Å} & ; & 3,491 \text{ Å} & ; & 3,429 \text{ Å} & ; & 3,532 \text{ Å} \text{ dans } \text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4. \end{array}$$

Les angles sont tous égaux dans une même chaîne ; pour les deux types de chaînes, ils sont distincts :

137°31 et 140°02 pour NiMo_3S_4
 140°05 et 140°15 pour $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$.

De plus, les octaèdres Mo_6 , insérés dans ces chaînes de soufre, et contenus dans un cube sur huit, sont reliés entre eux par une liaison inter-cluster Mo-Mo suivant les trois directions cristallographiques :

Mo-Mo intercluster = 3,185 Å (NiMo_3S_4) et 3,267 Å ($\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$)

(figure II-10). Toutes ces distances et angles sont résumés dans le tableau II-17.

3-3 Position cristallographique du nickel et du plomb

3-3-1 Site du nickel

Les deux atomes de nickel se répartissent de façon statistique sur deux sites cristallographiques de type (6f), et sont ainsi fortement délocalisés. Il faut noter cependant que ces douze positions, dont le taux d'occupation est de 1/6, représentent plus des positions d'équilibre que des positions privilégiées. En fait, la distribution des atomes de nickel est pratiquement continue le long des axes cristallographiques, par exemple le long des tunnels centrés sur $x = 0$ et $y = 0$ (figure II-11). Une "marée" d'ions nickel entoure ainsi les motifs (Mo_6S_8).

On peut rapprocher ce type structural original des bronzes dont la définition est donnée par R. COLLONGUES (71) : "Distinction nette des deux constituants de la structure : d'une part le réseau de base (réseau hôte) délimitant un certain nombre de cavités, d'autre part l'élément d'addition (élément invité)".

Dans les bronzes oxygénés de tungstène, quadratiques -comme K_xWO_3 -, ou hexagonaux -comme Cs_xWO_3 -, étudiés par MAGNELI (72), et dans ceux de vanadium monocliniques $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$

(M = Li, Ag...), étudiés par HAGENMULLER (73), ces cavités sont des tunnels. Dans nos phases sulfurées, existent des tunnels qui se développent parallèlement aux trois axes cristallographiques (figure II-12). Comme dans les bronzes, la composition en élément invité est variable, sauf pour les gros cations. Toutefois, la non-stoechiométrie des sulfures ternaires du molybdène divalent porte aussi sur le réseau "hôte".

3-3-2 Site du plomb

Comme l'indique le tableau II-18a, le plomb se trouve à l'origine (position 1a), avec un taux d'occupation de 0,92, et sur une position (2c), en xxx, à 0,77 Å de l'origine, avec un taux d'occupation très faible de 0,04 (figure II-13).

L'environnement du plomb situé à l'origine est cubique déformé (figure II-14), avec :

- 6 liaisons longues Pb(1) - S (6f) = 3,122 Å
- 2 liaisons très courtes Pb(1) - S (2c) = 2,785 Å, suivant l'axe ternaire du rhomboèdre ; cette liaison Pb-S est nettement plus courte que dans le sulfure PbS (3,053 Å).

H. LE STRAT, dans sa thèse (70) en donne l'explication suivante : l'atome de plomb est dans un site de symétrie D3d ; la détermination des fonctions orbitales du S(2c, en xxx) montre une levée partielle de dégénérescence des orbitales p ; les orbitales p_x et p_y sont alors doublement dégénérées. Les orbitales s et p_z , de même symétrie, peuvent alors se combiner pour donner les hybrides linéaires (sp) dirigées suivant l'axe ternaire. De plus, le doublet libre $6s^2$ du Pb^{2+} est vraisemblablement "piégé" par les deux orbitales hybridées (sp) du soufre sur l'axe ternaire, et par effet retour vers les orbitales d du soufre, établissant une liaison forte linéaire S-Pb-S.

L'excédent de molybdène correspondant à 0,4 n'a pu être décelé de façon significative par la synthèse de Fourier et Fourier

différence, d'où l'écriture structurale idéale : " PbMo_6S_8 ". D'ailleurs la structure de " PbMo_6S_8 " peut être facilement comparée à des structures simples : CsCl est un réseau cubique simple d'anions, où chaque cube d'anions est occupé par un cation, CaF_2 possède un même réseau anionique avec un cube sur deux occupé par un cation. Dans la structure de " PbMo_6S_8 ", le réseau de soufres est cubique simple déformé ; si l'on considère l'octaèdre " Mo_6 " comme un cation, un cube de soufres sur quatre est occupé, soit par un plomb, soit par un " Mo_6 " (figure II-14).

La différence entre les structures de " PbMo_6S_8 " et NiMo_3S_4 réside dans la tendance à la localisation de l'élément M à l'origine, pour un gros cation (Pb), et à sa délocalisation dans le tunnel, pour un petit cation (Ni).

IV - PROPRIETES CHIMIQUES - PREPARATION DE Mo_3S_4

4-1 Stabilité aux agents chimiques

4-1-1 A l'air

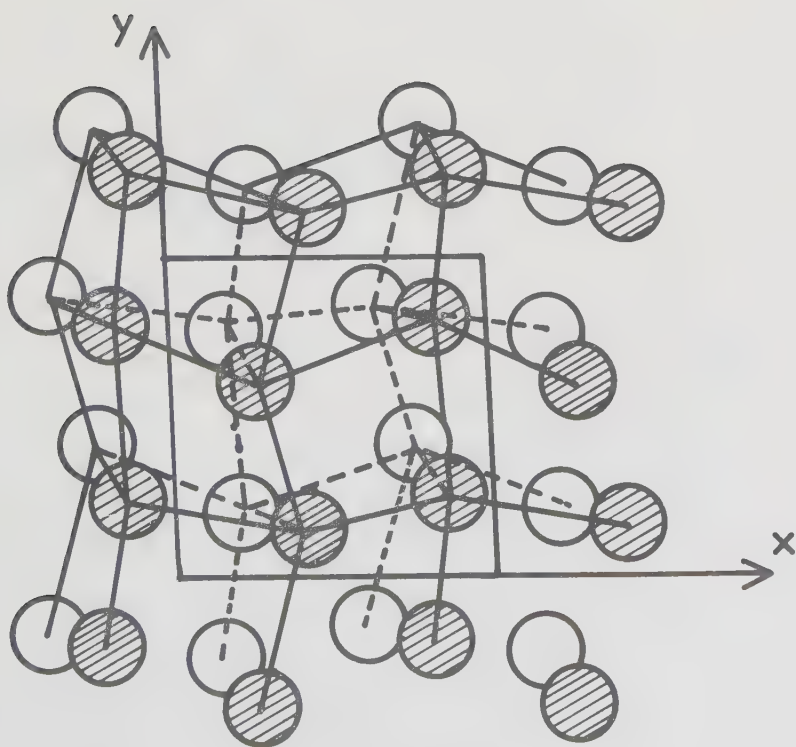
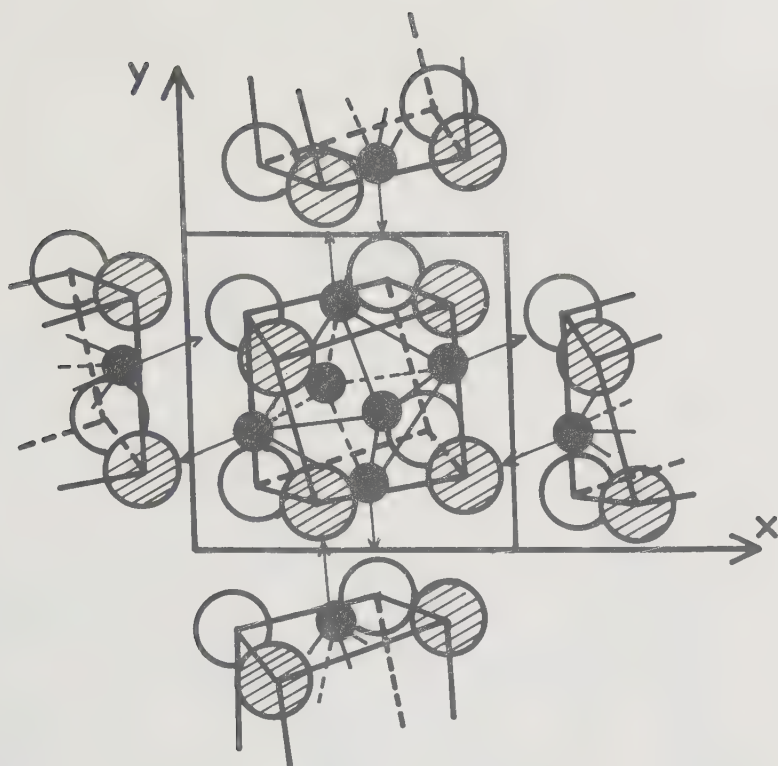
Tous les sulfures ternaires du Mo(II) -solutions solides et thiocomposés- sont des solides noirs, stables à l'air pendant une durée illimitée. Cette stabilité est remarquable pour des sulfures.

4-1-2 A l'eau

En présence d'eau, les thiocomposés sont très stables ; par contre, les solutions solides s'y dégradent très lentement (cf. 4-2).

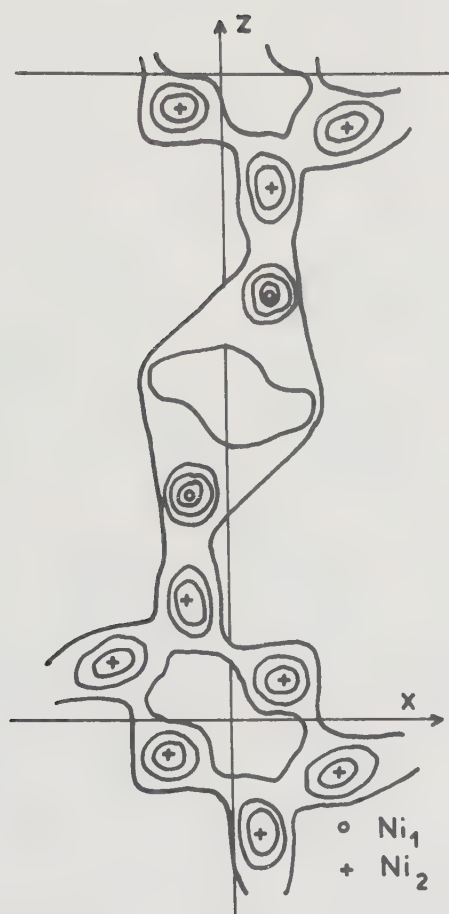
4-1-3 Aux bases

Nos phases restent stables en présence de soude concentrée.

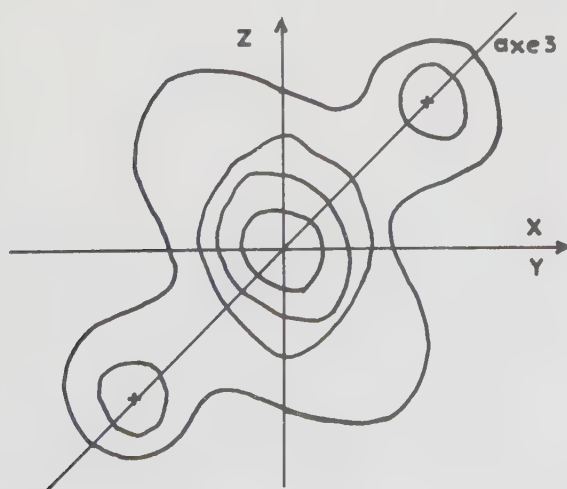


○ S
● Mo

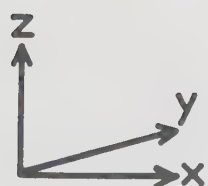
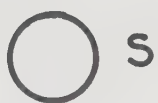
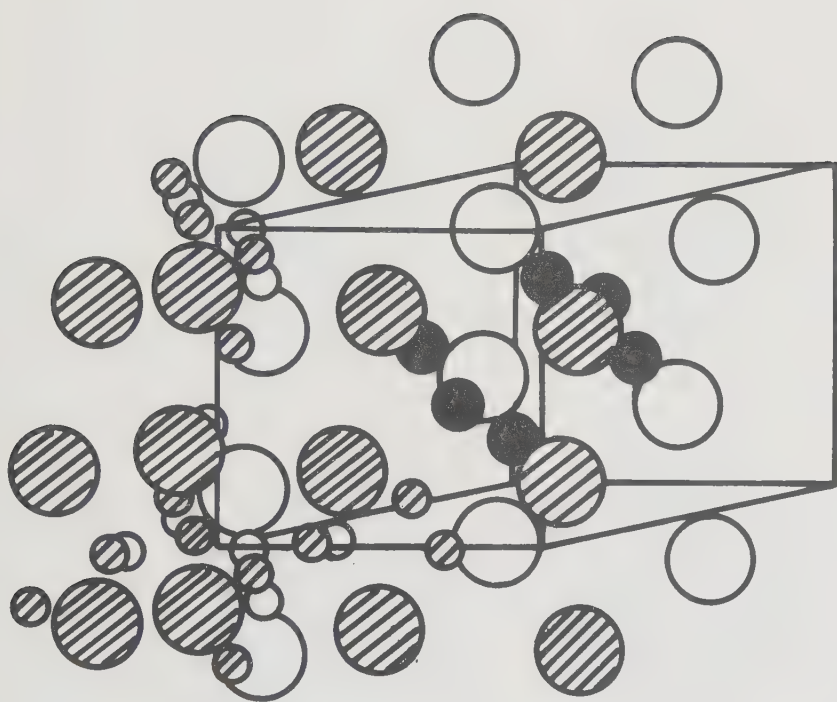
- Figure II 9 -



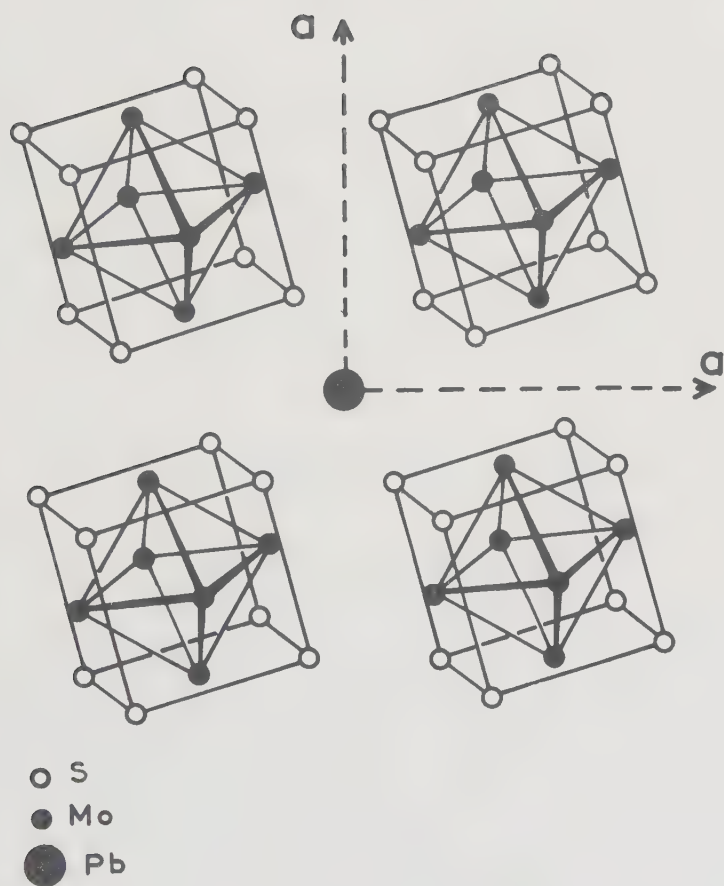
_ Figure 11 _ Projection sur le plan 010 de la densité électronique du nickel occupant le tunnel centré sur $X=0$, $Y=0$



_ Figure 13 _ Section parallèle au plan 110 de la densité électronique du plomb _



- Figure II12 -



Projection sur le plan 001 rhomboédrique
de la structure "Pb Mo₆ S₈"

_Figure II14 _

4-2 Stabilité aux acides

Les thiocomposés $M_x Mo_{3,2} S_4$ où M^{2+} est un gros cation ($M = Ag, Ca, Sr, Ba, Eu, Pb, Sn$) ne sont pas attaqués par les acides chlorhydrique ou sulfurique concentrés ou dilués. Par contre, les solutions solides sont lentement attaquées par H_2SO_4 , 36N, et plus facilement par HCl , 12N, ce qui est dû à la plus grande dissociation de cet acide. Enfin, l'acide chlorhydrique dilué au demi attaque de façon presque instantanée les solutions solides $M_x Mo_{3+y} S_4$, où $M = Fe, Co, Ni, Cr, Mn$, et beaucoup plus lentement celles où $M = Cu, Mg, Cd, Zn$.

4-3 Préparation du nouveau sulfure $Mo_3 S_4$

4-3-1 Obtention de $Mo_3 S_4$ (74)

Des phases de composition $MMo_3 S_4$, où M est un petit cation ($M = Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cu, Mg, Cd, Zn$), sont attaquées par de l'acide chlorhydrique dilué au demi : l'élément M passe en solution, avec dégagement d'hydrogène. Le résidu noir insoluble, lavé à l'eau, puis séché à l'alcool et à l'éther, présente un diagramme de diffraction X original, caractéristique d'un produit bien cristallisé. Que la phase attaquée par HCl soit triclinique ($FeMo_3 S_4$) ou hexagonale-rhomboédrique ($CoMo_3 S_4$), nous obtenons des résidus présentant le même diagramme X.

La figure II-15 présente le diagramme de diffraction X ($CuK\alpha$) de cette phase ; il s'indexe en une maille hexagonale-rhomboédrique, avec les paramètres :

$$\begin{array}{lll} \text{maille hexagonale} & a_H = 9,20 \text{ \AA} & ; \quad c_H = 10,88 \text{ \AA} & ; \quad c/a = 1,183 \\ \text{maille rhomboédrique} & a_R = 6,432 \text{ \AA} & ; \quad \alpha = 91^\circ 34' & ; \quad V_R(\text{\AA}^3) = 265,8 \\ & d_{\text{exp}} = 5,12 & ; \quad d_{\text{théo.}} = 5,20 & ; \quad Z = 2 \end{array}$$

Les distances interréticulaires observées et calculées sont rapportées

en Annexe B, tableau 22.

La figure II-15 montre l'analogie des diagrammes X de Mo_3S_4 , de Mo_3Se_4 et de Mo_3Te_4 . Les mesures de densité permettent de montrer que le nombre de motifs par maille rhomboédrique est $Z = 2$

4-3-2 Résultats analytiques

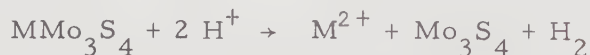
L'analyse chimique montre que tout l'élément M passe en solution, sous forme d'ions M^{2+} , de couleur caractéristique. La forme du résidu solide noir est Mo_3S_4 .

	théor. = 69,17 %		théor. = 30,83 %
Mo	exp. = 69,02 %	S	exp. = 30,98 %

La recherche des traces de l'élément M (cobalt) restant dans le résidu (Mo_3S_4) a été réalisée par fluorescence X ; sa teneur est inférieure à 100 ppm, qui correspondrait à la composition :

" $\text{Co}_{0,001}\text{Mo}_3\text{S}_4$ ".

La réaction d'oxydo-réduction s'écrit donc :

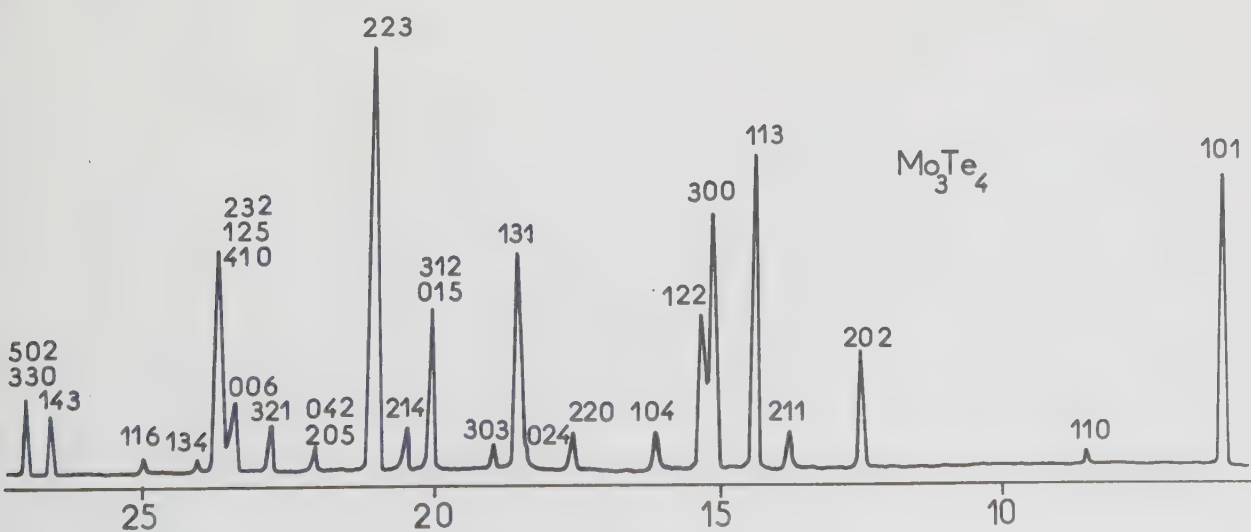
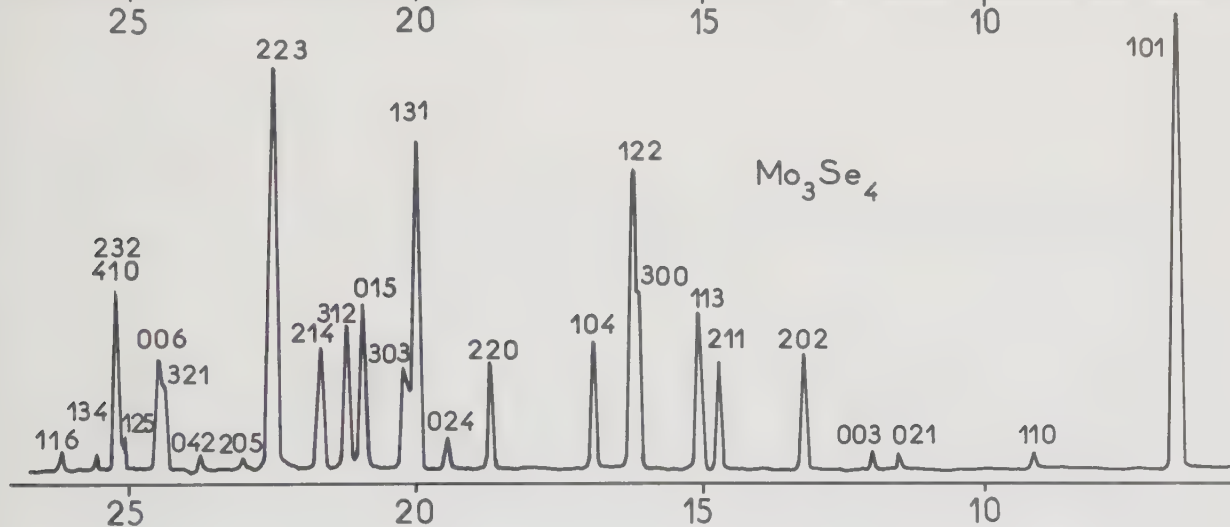
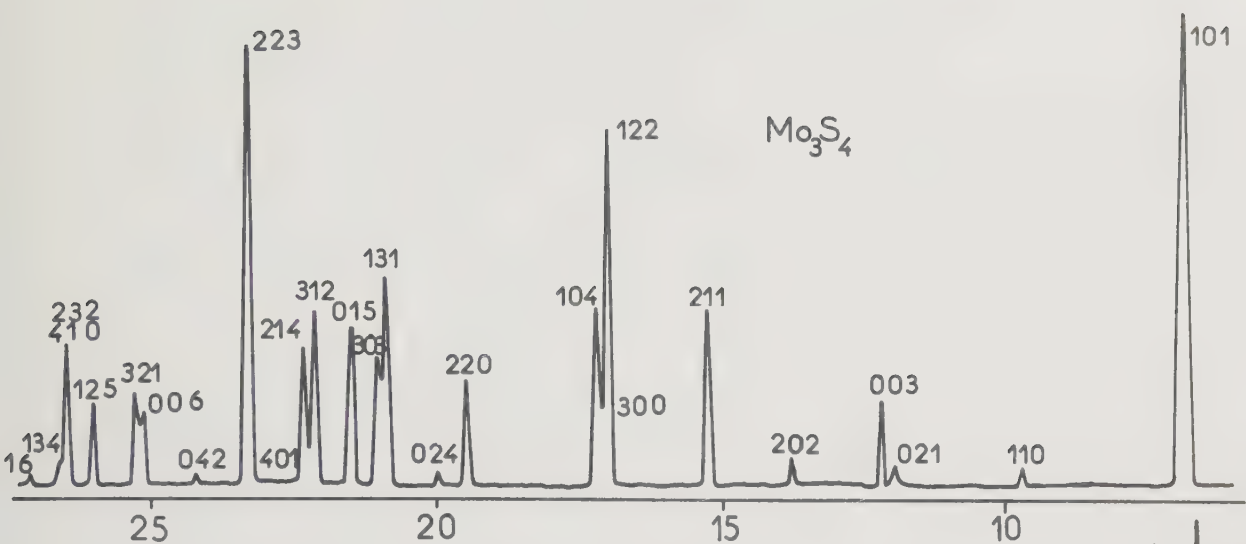


avec variation du degré d'oxydation du molybdène (2,00 à 2,66), en considérant que l'élément M, dans MMo_3S_4 , est à l'état d'ion M^{2+} . L'élément M est dosé, avec précision, par gravimétrie.

L'hydrogène a été mis en évidence par oxydation catalytique sur amiante platinée ; l'eau formée est recueillie dans un piège à potasse taré.

Nous avons montré que le sulfure Mo_3S_4 ainsi préparé ne contenait pas d'hydrogène :

- sous forme atomique, du fait de son mode de préparation,
- sous forme de proton fortement lié : des tests de RMN à l'état solide, réalisés chez Madame POTIER, à MONTPELLIER, sur la résonance du proton à un champ de résonance $\text{H}_0 = 3286,90 \text{ G}$ pour



- Figure II15 -

une fréquence de 14 MC, se sont avérés négatifs. De plus, nous n'avons pas observé de vibration S-H en infrarouge ;

- sous forme moléculaire, en insertion dans les canaux, par décomposition de Mo_3S_4 . En effet, sa décomposition thermique, sous vide statique contrôlé, se fait à partir de 450°C , sans départ gazeux ; elle est totale, à 1000°C , selon la réaction :



suivie par diffraction X. Remarquons que des essais de synthèse directe, à partir des éléments ($3 \text{ Mo} + 4 \text{ S}$) conduisent, à 1000°C , au même mélange réactionnel écrit ci-dessus.

V - ETUDE DE Mo_3S_4

5-1 Préparation d'un monocristal et détermination de la maille cristalline

L'attaque, par l'acide chlorhydrique au demi, d'un monocristal de NiMo_3S_4 rhomboédrique ($a = 6,46_3 \text{ \AA}$; $\alpha = 94^\circ 70'$) conduit à Mo_3S_4 rhomboédrique ($a = 6,43_2 \text{ \AA}$; $\alpha = 91^\circ 34'$). Nous observons, au microscope, l'éclatement du cristal initial en trois ou quatre cristaux : ceux-ci, étudiés sur chambres de Weissenberg et de précession, présentent des taches de diffraction suffisamment ponctuelles pour faire l'objet d'une étude cristalline complète.

L'étude radiocristallographique a confirmé l'indexation sur poudre. Les extinctions systématiques relevées sur hkl , avec $-h+k+l \neq 3n$, sont compatibles avec les groupes spatiaux $R3$ ou $R\bar{3}$.

Du fait de la fragilité du "monocristal", le diagramme de Laue n'a pu être réalisé. En conséquence, parallèlement à l'étude structurale complète, effectuée dans le système hexagonal-rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}$), des études ont été menées dans le système

triclinique (groupe spatial $P\bar{1}$) ; les résultats de l'affinement se sont révélés moins significatifs.

5-2 Etude structurale

5-2-1 Mesure des intensités

L'enregistrement de 1706 intensités diffractées a été réalisé sur diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 ($\text{MoK}\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$). Le "monocristal" obtenu est assimilé à un petit cylindre de longueur 0,07 mm et d'épaisseur 0,02 mm.

Les caractéristiques de cet enregistrement sont rassemblées dans le tableau II-19.

TABLEAU II-19

Monochromateur graphite

Balayage ω

Angle de balayage : $S = 1,40 + 0,50 \text{ tg } \theta$ (en °)

Vitesse de balayage : $10,058^\circ \cdot \text{mn}^{-1}$

Diamètre d'ouverture du compteur à scintillations :

$$S = 3,20 + 0,40 \text{ tg } \theta \text{ (en mm)}$$

Rapport des temps de comptage $\frac{t}{2t'} = \frac{1}{2}$

t et t' = temps de comptage de la tache et du fond continu respectivement.

Réflexions de contrôle définies : 3

Réflexions de contrôle mesurées : 69

Périodicité de ces réflexions : 100

Après rejet des taches pour lesquelles $\sigma I/I > 2$, 623 réflexions indépendantes, corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, ont été

obtenues, par mise à l'échelle absolue, par la méthode statistique de WILSON, pour la moyenne, ceci en considérant que :

$$I_{hkl} = I_{klh} = I_{lkh} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = I_{\bar{k}\bar{l}\bar{h}} = I_{\bar{l}\bar{h}\bar{k}}$$

La répartition statistique des hkl, en fonction du rapport $I/\sigma(I)$, est donnée dans le tableau suivant :

$I/\sigma(I)$	0, 5	0, 83	1, 17	1, 50	1, 83	2, 17	2, 50
Nombre de réflexions	623	592	548	507	475	431	399

La détermination du coefficient massique d'absorption pour Mo_3S_4 : $\mu_m = 15,672 \text{ cm}^2/\text{g}$, conduit à un coefficient d'absorption linéaire : μ_l de $81,45 \text{ cm}^{-1}$ et à un μR de 0,285. Les corrections d'absorption sont alors négligées, les valeurs de A^* (facteur d'absorption) variant de 1,65 ($\theta = 0$) à 1,61 ($\theta = 60^\circ$) dans le cas d'un cylindre (75).

5-2-2 Détermination et affinement de la structure

Un positionnement des atomes de molybdène et de soufre constituant le motif Mo_6S_8 est possible en exploitant une fonction de Patterson tridimensionnelle. A ce niveau, un calcul des facteurs de structure conduit à $R = 0,25$. Les coordonnées des atomes de molybdène et de soufre sont alors affinées, selon une méthode de moindres carrés, à l'aide d'un programme SF5 (23). Puis, nous affinons, avec les coordonnées, les facteurs d'agitation thermique isotrope, la pondération du type Ibers (24) (25) (26) étant utilisée ($p = 0,02$). Les valeurs du facteur de reliabilité R et du facteur pondéré R_H sont alors respectivement :

$$R = 0,038 \quad R_H = 0,040.$$

Les valeurs de R et R_H obtenues, en incluant les réflexions non obser-

vées, sont identiques aux précédentes. Un dernier test d'affinement, avec les facteurs de température anisotropes, n'est pas significatif. L'examen, à ce stade final, ne montre pas, dans une série différence tridimensionnelle, de pic positif supérieur à 0,5 électron par Å³.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes sont indiqués dans le tableau II-20.

TABLEAU II-20

	x	y	z	B _{iso}
Mo (6f)	0,21297 (9)	0,40547 (9)	0,55044 (9)	0,33 (1)
S ₁ (6f)	0,38683 (27)	0,13186 (27)	0,73673 (27)	0,52 (2)
S ₂ (2c)	0,21711 (27)	0,21711 (27)	0,21711 (27)	0,49 (4)

Les écarts-types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.

Les facteurs de structure calculés et observés sont tabulés dans le tableau 23 en Annexe B.

5-2-3 Description de la structure

5-2-3-1 Motif Mo₆S₈

La maille rhomboédrique contient un seul motif Mo₆S₈. Les six atomes de molybdène (6f) forment un cluster octaédrique Mo₆, de symétrie D3d, décrit dans le chapitre III (31). Les longueurs de liaison Mo-Mo sont de deux types :

$$2,698 (1) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 2,862 (1) \text{ \AA}$$

Les angles entre arêtes du cluster Mo₆ sont de trois types :

$$61^{\circ}88 (2) \quad 60^{\circ}00 (3) \quad 56^{\circ}25 (2)$$

Les huit atomes de soufre (6f) et (2c) sont disposés selon un cube déformé, de symétrie parfaite D3d (figure II-9). Les longueurs de

liaison soufre-soufre sont de deux types :

$$3,310 (2) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 3,550 (2) \text{ \AA}.$$

Les angles entre arêtes du polyèdre de soufres sont de trois types :

$$89^\circ 90 (6) \quad 93^\circ 97 (4) \quad 85^\circ 94 (6)$$

L'ensemble du motif Mo_6S_8 peut être décrit comme un cube déformé de soufres, les atomes de molybdène occupant approximativement les milieux des faces du cube (figure II-8). Il faut toutefois noter que le calcul des plans moyens (tableau II-21) montre que les atomes de soufre, constituant une face du cube, ne sont pas situés dans un même plan (figure II-9). Le molybdène est extérieur au cube de soufres, et à $0,25 \text{ \AA}$ du plan moyen d'une face.

Les liaisons de ce molybdène aux quatre soufres de la face sont de :

$$2,431 (1) \text{ \AA} \quad ; \quad 2,426 (1) \text{ \AA} \quad ; \quad 2,460 (1) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 2,439 (1) \text{ \AA}.$$

Toutes ces distances et angles sont récapitulés dans le tableau II-22.

5-2-3-2 Description tridimensionnelle

L'arrangement tridimensionnel peut être décrit à partir d'un empilement de motifs (Mo_6S_8) (cf. NiMo_3S_4 et " $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{S}_4$ "). L'assemblage des motifs (Mo_6S_8) est assuré à l'aide :

- de liaisons Mo-S inter-motifs : $2,425 (1) \text{ \AA}$; ainsi, en tenant compte des liaisons intra et intermotifs, chaque atome de molybdène a neuf plus proches voisins, cinq sont des atomes de soufre formant une pyramide tétragonale déformée, les quatre autres sont des molybdènes formant un carré en-dessous de la base de la pyramide de soufres (figure II-10) et (figure II-9)
- de liaisons Mo-Mo inter-motifs : $3,084 (1) \text{ \AA}$; ces liaisons relient les différents octaèdres de molybdène parallèlement aux trois axes cristallographiques (figure II-10).

L'arrangement tridimensionnel peut être décrit d'une manière plus habituelle : il est constitué d'un réseau cubique simple déformé de soufres. En effet, les atomes de soufre se disposent selon des chaînes en zig-zag (figure II-9), se développant parallèlement aux trois axes cristallographiques. Cristallographiquement, il existe deux chaînes distinctes ; les angles inter-chaînes et intra-chaînes et les liaisons S-S sont :

1ère chaîne : ($S_{2c}-S-S_{2c}$) : $138^{\circ}01$ (4) avec $3,550$ (2) Å et $3,339$ (2) Å ;
 2ème chaîne : (S-S-S) : $139^{\circ}86$ (6) avec $3,310$ (2) Å et $3,538$ (2) Å.

Le cluster Mo_6 occupe un cube sur huit cubes de soufres, et est lié aux autres clusters Mo_6 par des liaisons parallèlement aux chaînes de soufres, avec $Mo-Mo = 3,084$ Å.

5-2-4 Discussion de la structure et comparaison structurale

Le motif (Mo_6S_8) possède, dans le sulfure Mo_3S_4 et les sulfures $NiMo_3S_4$ et " $Pb_{0,5}Mo_3S_4$ ", la symétrie $D3d$ (figure II-8), de même que, dans Mo_3Se_4 , le motif (Mo_6Se_8) (61). Le cluster octaédrique Mo_6 , ayant une symétrie $D3d$, est caractérisé par deux liaisons $Mo-Mo$: l'une intra-triangle (axe 3), et l'autre inter-triangles (figure II-8). Les distances intra-triangle $Mo-Mo$ sont voisines :

	$2,679$ Å	$2,691$ Å	$2,684$ Å	$2,698$ Å
pour :	" $Pb_{0,5}Mo_3S_4$ "	$NiMo_3S_4$	Mo_3Se_4	Mo_3S_4 .

Elles sont inférieures à la liaison $Mo-Mo$ dans le métal ($2,725$ Å) (39). Par contre, la liaison inter-triangles $Mo-Mo$ croît énormément de " $Pb_{0,5}Mo_3S_4$ " à Mo_3S_4 ; elle est respectivement de :

$2,727$ Å	$2,765$ Å	$2,836$ Å	$2,862$ Å.
-----------	-----------	-----------	------------

La distance moyenne de la liaison $Mo-Mo$ dans le cluster Mo_6 augmente donc dans l'ordre :

$2,703$ Å	$2,728$ Å	$2,760$ Å	$2,780$ Å
-----------	-----------	-----------	-----------

TABLEAU II-21 (suite)

Atomes constituant le plan	Equation du plan	Distances des atomes au plan (Å)
S ₈ S ₁₂ S ₇ S ₁₃	-0,2631X + 0,2225Y - 0,9388Z + 4,8398 = 0	S ₈ +0,0613 S ₁₂ -0,0657 S ₇ +0,0613 S ₁₃ -0,0569 Mo ₅ -0,2514
S ₁₀ S ₁₁ S ₁₄ S ₉	-0,2631X + 0,2225Y - 0,9388Z + 1,4118 = 0	S ₁₀ -0,0613 S ₁₄ +0,0569 S ₁₁ -0,0613 S ₉ +0,0657 Mo ₂ +0,2514
S ₇ Mo ₄ S ₈ Mo ₅ S ₉ Mo ₆	-0,5637X - 0,5770Y - 0,5910Z + 6,4818 = 0	S ₇ 0,1582 S ₈ 0,1582 S ₉ 0,1582 Mo ₄ -0,1582 Mo ₅ -0,1582 Mo ₆ -0,1582

TABLEAU II-22

Distances et Angles de Mo_3S_4

$\text{Mo}_1 - \text{Mo}_2$	2,698	$\text{S}_7 - \text{S}_8$	4,840	$\text{Mo}_1 - \text{Mo}_2 - \text{Mo}_3$	60°
$\text{Mo}_1 - \text{Mo}_3$	2,698	$\text{S}_7 - \text{S}_{11}$	3,310	$\text{Mo}_1 - \text{Mo}_2 - \text{Mo}_6$	61°88
$\text{Mo}_1 - \text{Mo}_5$	2,862	$\text{S}_7 - \text{S}_{12}$	3,310	$\text{Mo}_4 - \text{Mo}_2 - \text{Mo}_6$	56°25
$\text{Mo}_1 - \text{Mo}_6$	2,862	$\text{S}_9 - \text{S}_{11}$	3,310	$\text{S}_{14} - \text{S}_{10} - \text{S}_8$	89°90
$\text{Mo}_1 - \text{Mo}_{41}$	3,084	$\text{S}_9 - \text{S}_{10}$	3,310	$\text{S}_{10} - \text{S}_8 - \text{S}_{12}$	93°97
$\text{Mo}_4 - \text{Mo}_{11}$	3,084	$\text{S}_8 - \text{S}_{10}$	3,310	$\text{S}_{12} - \text{S}_{14} - \text{S}_{10}$	85°94
$\text{Mo}_3 - \text{Mo}_{61}$	3,084	$\text{S}_8 - \text{S}_{12}$	3,310	$\text{S}_{13} - \text{S}_7 - \text{S}_{131}$	138°01
$\text{Mo}_6 - \text{Mo}_{31}$	3,084	$\text{S}_7 - \text{S}_{13}$	3,550	$\text{S}_7 - \text{S}_{13} - \text{S}_{71}$	138°01
$\text{Mo}_1 - \text{S}_{15}$	2,425	$\text{S}_9 - \text{S}_{13}$	3,550	$\text{S}_{10} - \text{S}_{14} - \text{S}_{101}$	138°01
$\text{Mo}_{41} - \text{S}_{10}$	2,425	$\text{S}_8 - \text{S}_{13}$	3,550	$\text{S}_{14} - \text{S}_{10} - \text{S}_{141}$	138°01
$\text{Mo}_3 - \text{S}_{91}$	2,425	$\text{S}_{14} - \text{S}_{10}$	3,550	$\text{S}_9 - \text{S}_{11} - \text{S}_{91}$	139°86
$\text{Mo}_{61} - \text{S}_{12}$	2,425	$\text{S}_{14} - \text{S}_{11}$	3,550	$\text{S}_{11} - \text{S}_9 - \text{S}_{111}$	139°86
$\text{Mo}_4 - \text{S}_{16}$	2,425	$\text{S}_{14} - \text{S}_{12}$	3,550	$\text{S}_8 - \text{S}_{12} - \text{S}_{81}$	139°86
$\text{Mo}_{11} - \text{S}_7$	2,425	$\text{S}_7 - \text{S}_{131}$	3,339	$\text{S}_{12} - \text{S}_8 - \text{S}_{121}$	139°86
$\text{Mo}_6 - \text{S}_{121}$	2,245	$\text{S}_{14} - \text{S}_{101}$	3,339		
$\text{Mo}_{31} - \text{S}_9$	2,425	$\text{S}_{11} - \text{S}_{91}$	3,538		
$\text{Mo}_1 - \text{S}_8$	2,426	$\text{S}_{12} - \text{S}_{81}$	3,538		
$\text{Mo}_1 - \text{S}_{10}$	2,460				
$\text{Mo}_1 - \text{S}_{12}$	2,431				
$\text{Mo}_1 - \text{S}_{14}$	2,439				

Les indices donnés aux atomes sont ceux utilisés sur la figure II-10

Les angles des liaisons Mo-Mo, dans l'octaèdre Mo_6 , indiquent que l'octaèdre est de plus en plus déformé :

$\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{S}_4$	60°	$60^\circ 59$	$58^\circ 82$
NiMo_3S_4	60°	$60^\circ 88$	$58^\circ 24$
Mo_3Se_4	60°	$61^\circ 76$	$56^\circ 48$
Mo_3S_4	60°	$61^\circ 88$	$56^\circ 25$

Il est à noter que la liaison Mo-Mo intercluster varie en sens inverse de la liaison Mo-Mo intracluster ; elle varie de :

	$3,267 \text{ \AA}$	$3,185 \text{ \AA}$	$3,266 \text{ \AA}$	$3,084 \text{ \AA}$
pour	$\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{S}_4$	NiMo_3S_4	Mo_3Se_4	Mo_3S_4

Dans Mo_3S_4 , l'addition d'élément M augmente d'autant cette distance intercluster que l'élément M inséré est plus gros. Pour Mo_3Se_4 , cela reflète le fait d'une cage d'anions plus grande.

Les chaînes de soufres ont une liaison S-S moyenne, de $3,434 \text{ \AA}$, $3,453 \text{ \AA}$ et $3,481 \text{ \AA}$, dans Mo_3S_4 , NiMo_3S_4 et " $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{S}_4$ " respectivement. La longueur de la liaison moyenne Se-Se est de $3,549 \text{ \AA}$, dans Mo_3Se_4 . Les liaisons S-S sont donc plus ioniques que les liaisons Se-Se ; un écart de $0,28 \text{ \AA}$ environ est attendu lorsque les liaisons ont une ionicité équivalente. Les angles et les distances, pour ces quatre composés, sont récapitulés dans le tableau II-17.

L'intérêt du sulfure Mo_3S_4 réside dans l'empilement tridimensionnel du motif "isolé" (Mo_6S_8), c'est-à-dire qu'il n'existe pas, dans ce cas, de ligande supplémentaire "centrifuge", comme dans MoCl_2 (76) (tableau II-1). ; par contre, les distances Mo-Mo intraclusters sont peu différentes : elles sont de $2,61 \text{ \AA}$ dans MoCl_2 , avec une symétrie O_h du cluster, et de $2,78 \text{ \AA}$ (distance moyenne) dans Mo_3S_4 , avec une symétrie $\text{D}3d$ du cluster.

Nous avons vu que le sulfure Mo_3S_4 ne peut être préparé par synthèse directe : il semble donc que les cations M^{2+} stabilisent

le motif (Mo_6S_8), conduisant aux sulfures ternaires.

En conclusion, ces structures sont caractérisées par le motif (Mo_6S_8), et par la position des cations autour de ce motif : localisation à l'origine des gros cations (Pb^{2+}) et répartition statistique à l'intérieur des tunnels centrés sur les axes cristallographiques des petits cations (Ni^{2+}), avec tendance au déplacement vers l'origine quand la taille du cation augmente (Co^{2+}) (70). Cette répartition des petits cations explique qu'ils conduisent à de larges domaines de non-stoechiométrie, dans les solutions solides.

5-3 Propriétés chimiques

5-3-1 Stabilité thermique

L'instabilité thermique du sulfure Mo_3S_4 explique qu'il ne puisse être obtenu par synthèse directe ; en effet, il se décompose, à 468°C , en une phase sulfurée, non identifiée, mais dont le diagramme de diffraction X s'indexe dans une maille hexagonale-rhomboédrique :

$$\begin{array}{lll} a_{\text{H}} = 9,10 \text{ \AA} & c_{\text{H}} = 11,30 \text{ \AA} & c/a = 1,241 \\ a_{\text{R}} = 6,46 \text{ \AA} & \alpha = 89^\circ 43' & V = 270,1 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

Cette nouvelle phase se décompose, dès sa formation, en MoS_2 et Mo, malgré de nombreuses précautions (régulation de température au demi-degré).

La décomposition de Mo_3S_4 , à 1000°C , conduit à : $\text{Mo}_2\text{S}_3 + \text{Mo}$. A température ambiante, et en présence d'air, comme toutes nos phases sulfurées, Mo_3S_4 est stable, pendant une durée indéterminée.

5-3-2 Insertion d'élément M, à 450°C

Le sulfure Mo_3S_4 possède des tunnels le long des axes cristallographiques, et constitue donc un réseau d'accueil pour divers

éléments (74). Les essais de synthèse : $xM + Mo_3S_4$ ($M = Al, Cu, Co, Fe$) sont naturellement effectués à une température de $450^\circ C$, inférieure à la température de dégradation du sulfure Mo_3S_4 . Cette température réactionnelle est relativement basse, et de nombreux recuits sont nécessaires.

L'insertion d'aluminium dans Mo_3S_4 conduit à de nouvelles phases : $Al_x Mo_3S_4$. Pour $x = 1,5$, la maille s'indexe en une maille hexagonale-rhomboédrique ; les paramètres cristallographiques sont :

$$Al_{1,5} Mo_3 S_4 \quad \begin{array}{l} a_H = 9,62 \text{ \AA} \quad ; \quad c_H = 10,02 \text{ \AA} \quad ; \quad c/a = 1,042 \\ a_R = 6,48 \text{ \AA} \quad ; \quad \alpha = 95^\circ 83 \quad ; \quad V = 267,7 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

Nous pouvons remarquer la valeur élevée de l'angle α rhomboédrique, qui est le plus grand de toutes nos phases, et celle très faible de c/a .

Les phases d'insertion : $Cu_x Mo_3S_4$ existent pour $0,33 \leq x \leq 1,60$. Les solutions solides obtenues par synthèse directe (figure II-4) ont un domaine : $1 \leq x \leq 2$. L'insertion de Cu dans Mo_3S_4 permet donc d'étendre le domaine d'existence de la solution solide $Cu_x Mo_3S_4$, dont les paramètres hexagonaux évoluent régulièrement (figure II-16).

L'insertion de fer dans Mo_3S_4 est très intéressante. Rappelons que, par synthèse directe (tableau II-8), n'existent que les compositions : $Fe_{0,66} Mo_3S_4$ (hexagonale) et $FeMo_3S_4$ (triclinique). La méthode par insertion permet de préparer de nouvelles compositions car $Fe_x Mo_3S_4$ existe dans le domaine $0,5 \leq x \leq 1$. La maille évolue régulièrement entre la limite inférieure (hexagonale) et la limite supérieure (triclinique).

L'insertion d'autres éléments ($M = Co, Ni \dots$), dans Mo_3S_4 , est également possible. Par contre, des essais d'insertion d'un gros cation ($M = Pb$) se sont avérés négatifs.

VI - PROPRIETES PHYSIQUES

Toutes nos phases ont fait l'objet de mesures de susceptibilité magnétique et de résistivité électrique, pour vérifier les données structurales et déterminer l'état d'oxydation de l'élément M. Ces mesures réalisées à basse température ont permis de découvrir, dans ces phases, l'état supraconducteur. Cet état étant souvent lié à l'instabilité structurale, nous avons d'abord vérifié si nos phases possédaient des variétés allotropiques, à basse température.

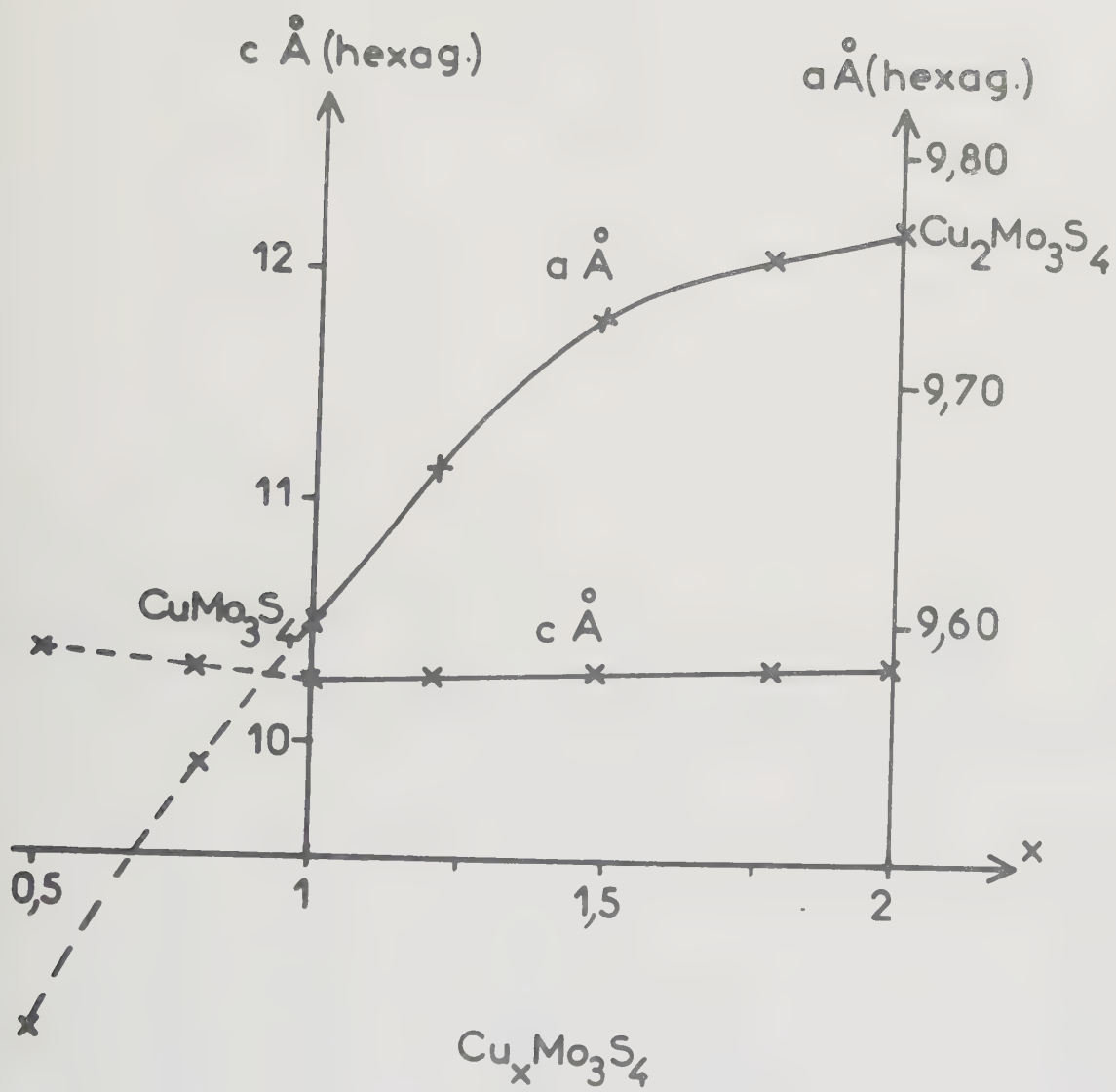
6-1 Variétés allotropiques à basse température

Les seules phases $M_x Mo_{3+y} S_4$, qui présentent une variété allotropique, vers les basses températures, sont $Co_x Mo_{3+y} S_4$ et $Cu_x Mo_{3+y} S_4$.

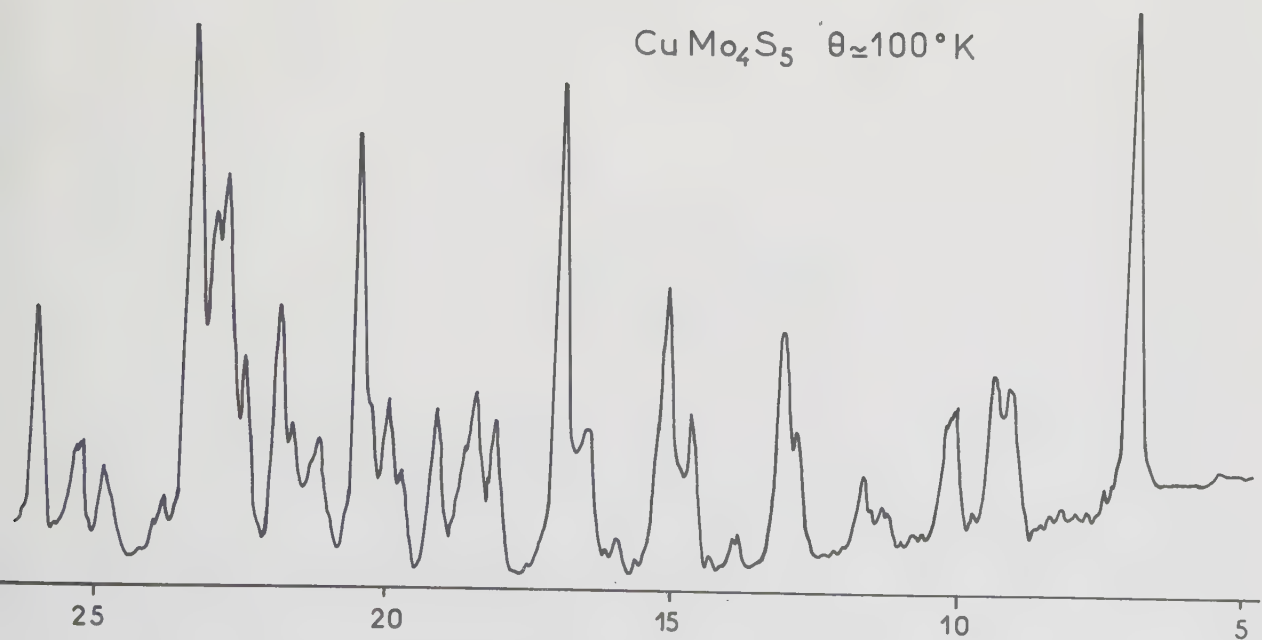
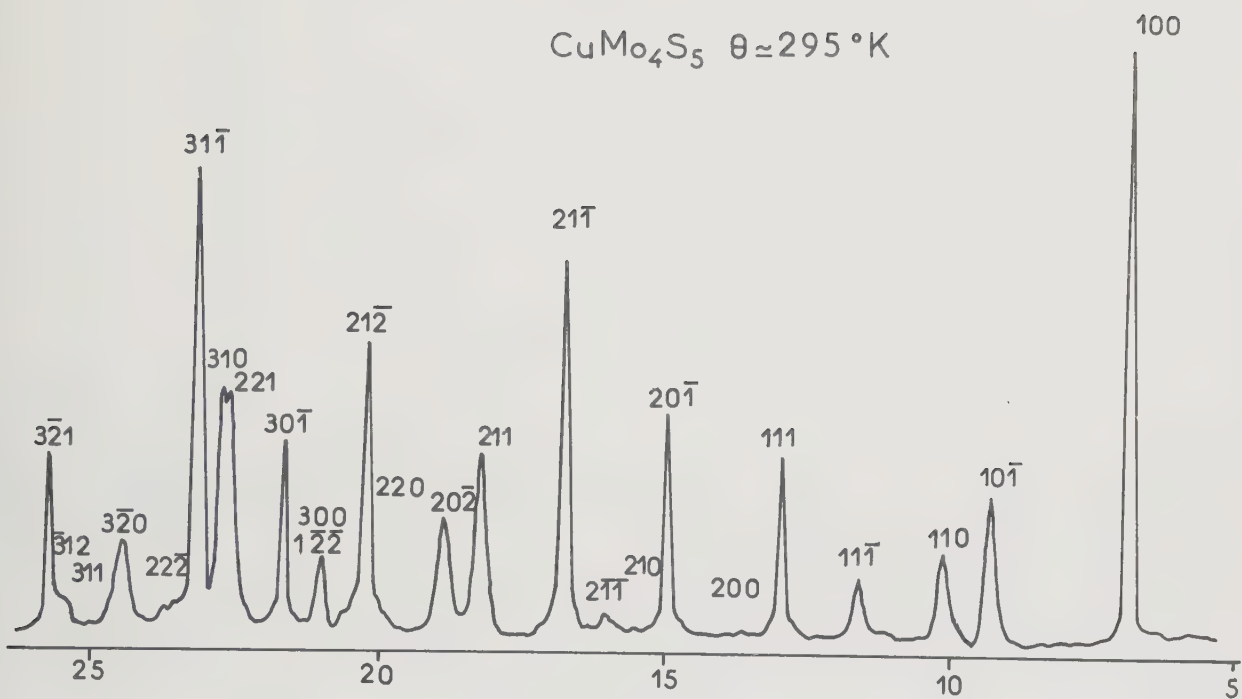
Le diagramme de diffraction X est réalisé sur compteur proportionnel vers 100° K, au moyen d'un dispositif de refroidissement : un courant d'azote sec passe dans un serpentin plongé dans l'air liquide, puis est envoyé sur l'échantillon.

Les figures II-17 et II-18 présentent les diagrammes X de $Cu_{0,8} Mo_{3,2} S_4$ ($CuMo_4 S_5$) et de $Co_{0,8} Mo_{3,2} S_4$ ($CoMo_4 S_5$), réalisés à température ambiante et à 100° K. Le diagramme X de basse température est d'une grande complexité. Au retour à la température ambiante, le diagramme X initial est réobtenu : la transformation est donc réversible.

Selon la publication récente de LAWSON (77), cette transformation est du premier ordre, et le diagramme X de la nouvelle variété s'indexe en une maille orthorhombique base centrée (tableau II-23). Les températures T_0 de transformation, trouvées par LAWSON, sont en bon accord avec les nôtres. Nous avons également remarqué que, sur diagramme de poudre, le passage hexagonal-rhomboédrique base centrée, peut s'expliquer en utilisant les relations :



- Figure II 16 -



- Figure II17 -

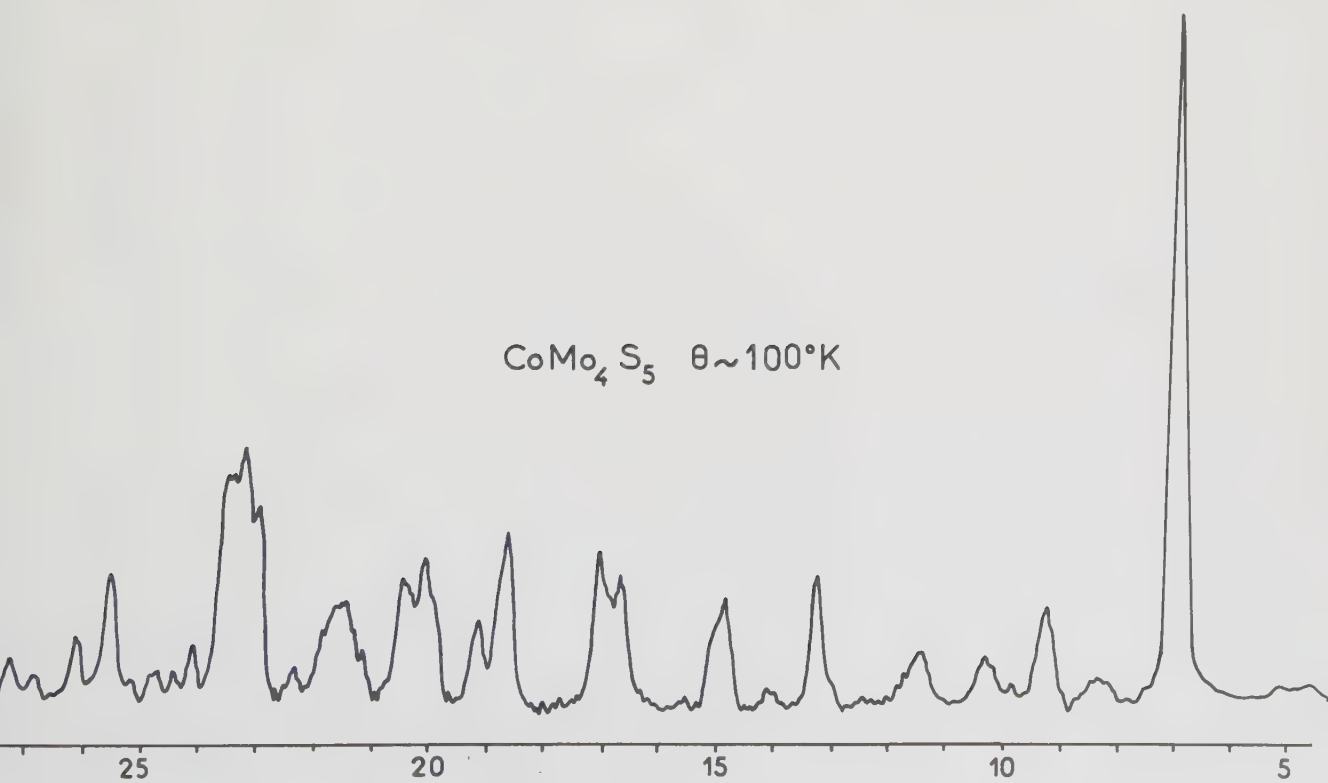
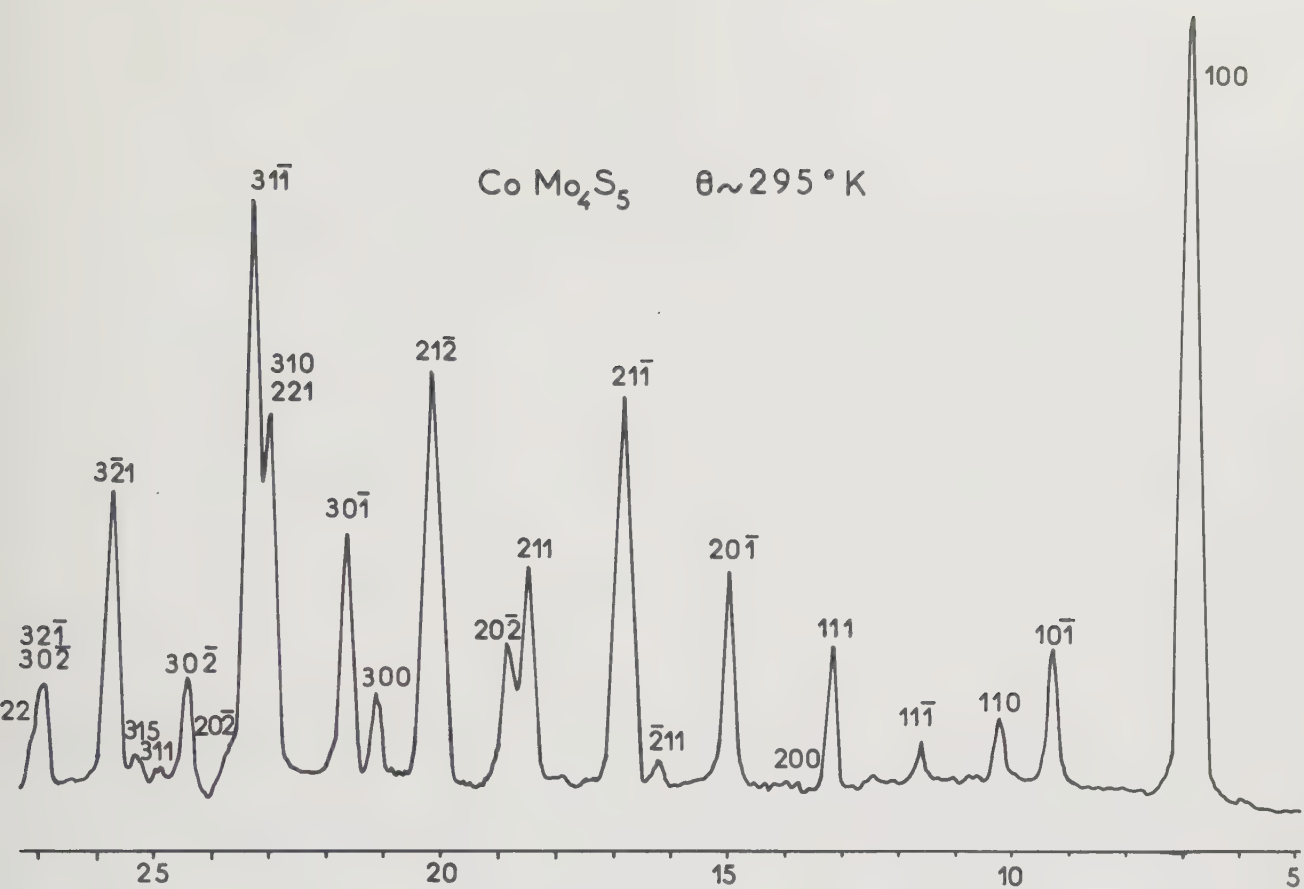


_Figure II 18 _

TABLEAU II-23

A 300° K		A 6° K
CuMo_4S_5	hexagonal	orthorhombique base centrée
$T_o = 260^\circ \text{ K}$	$a = 9,63 \text{ \AA}$	$a = 9,40 \text{ \AA}$
$T_c = 10,9^\circ \text{ K}$	$b = 10,21 \text{ \AA}$	$b = 16,98 \text{ \AA}$
	rhomboédrique	$c = 10,16 \text{ \AA}$
	$a = 6,52 \text{ \AA}$	
	$\alpha = 95^\circ 2$	
CoMo_3S_4	hexagonal	orthorhombique base centrée
$T_o = 220^\circ \text{ K}$	$a = 9,57 \text{ \AA}$	$a = 9,42 \text{ \AA}$
	$b = 10,15 \text{ \AA}$	$b = 17,11 \text{ \AA}$
	rhomboédrique	$c = 10,12 \text{ \AA}$
	$a = 6,48 \text{ \AA}$	
	$\alpha = 95^\circ 2$	

$$\begin{array}{lcl} a_{\text{orth.}} \sim a_H & & \\ b_{\text{orth.}} \sim a_H \sqrt{3} & \text{avec la matrice} & \\ c_{\text{orth.}} \sim c_H & & \end{array} \quad \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right|$$

Nous avons effectué l'étude d'un monocristal de $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$, sur chambre plane, pour vérifier cette hypothèse. Ce monocristal, collé suivant a_H , et avec c_H parallèle au faisceau de rayons X, présente un axe 3 dans le cliché de Laue, à 295° K. A 100° K, le nouveau diagramme de Laue ne présente pas les deux plans miroirs attendus dans une symétrie orthorhombique ; il semble donc que la variété de basse température soit plutôt triclinique.

De plus, au retour à température ambiante, les clichés de diffraction X du monocristal présentent des taches, toujours aussi ponctuelles qu'initialement, ce qui semble très curieux pour une transformation du premier ordre. Nous pensons donc qu'il s'agit plutôt d'une déformation triclinique de la symétrie hexagonale-rhomboédrique.

Nous avons étudié d'autres sulfures ternaires du Mo (II), à 100° K, sans observer de variétés allotropiques ; ces mesures ont été conduites jusqu'à 6° K par LAWSON, pour M = Sn, Ag, Cu, Ni, Co, et par MAREZIO, pour M = Pb : ils n'ont mis en évidence aucune autre transformation de phases.

6-2 Susceptibilité magnétique

Toutes ces phases présentent le motif (Mo_6S_8) avec un élément M inséré, qui peut être diamagnétique ou paramagnétique.

Les mesures de susceptibilité magnétique, réalisées sur le composé Mo_3S_4 , ont permis de mesurer la contribution magnétique du motif Mo_6S_8 ; on trouve un $\chi_g = 0,5 \cdot 10^{-6}$ uem. CGS ; après correction du diamagnétisme des éléments molybdène et soufre, on obtient une susceptibilité paramagnétique, indépendante de la température (PIT), avec $\chi_g = 1 \cdot 10^{-6}$ uem. CGS ; ce PIT confirme l'existence

de liaisons métalliques dans cette phase.

6-2-1 Elément M diamagnétique

Le tableau II-24 donne les résultats des mesures de susceptibilité magnétique pour les phases relatives aux éléments $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb}$. Toutes ces phases présentent une susceptibilité spécifique du même ordre de grandeur, et l'élément M n'y joue qu'un rôle diamagnétique ou faiblement paramagnétique. En déduisant les susceptibilités diamagnétiques, on peut calculer la contribution paramagnétique moyenne du molybdène :

$$\chi_A = 146 \cdot 10^{-6} \text{ uem. CGS/atome-gramme de molybdène.}$$

TABLEAU II-24

Composé	Valeur du χ_g (10^{-6} uem. CGS)	Composé	Valeur du χ_g (10^{-6} uem. CGS)
Mo_3S_4	0, 50	CuMo_3S_4	0, 40
$\text{Mg}_{0,57}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$	0, 54	$\text{Zn}_{0,55}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$	0, 40
$\text{Ca}_{0,66}\text{Mo}_{3,20}\text{S}_4$	0, 55	$\text{Ag}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	0, 40
$\text{Sr}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	0, 40	$\text{Cd}_{0,5}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$	0, 37
$\text{Ba}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	0, 30	$\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	0, 55
NiMo_3S_4	0, 50	$\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	0, 55
$\text{Ni}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	0, 60		

Pour les phases dérivant des éléments : $M = \text{Cu, Sn, Pb}$, nos résultats sont confirmés par un travail récent de MORTON (78). De la valeur du χ_g (susceptibilité de Pauli), ces auteurs déduisent la densité d'états $N(E_F)$ par atome au niveau de Fermi, d'après la relation :

$$N(E_F) = \chi_p (2 \mu_B^2 \cdot N_A)^{-1}$$

μ_B est le magnéton de Bohr et N_A le nombre d'Avogadro.

6-2-2 Elément M paramagnétique

La contribution magnétique mesurée de Mo_3S_4 est de $\chi_m = 208 \cdot 10^{-6}$ uem. CGS ; elle est à retrancher, ainsi que la susceptibilité diamagnétique de l'élément M, des valeurs des susceptibilités mesurées sur les phases paramagnétiques : l'état d'oxydation de l'élément M est alors atteint par l'étude de la loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T + \Delta}$

6-2-2-1 $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$

Toutes les phases de la solution solide $\text{Co}_{1-y}\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ suivent la loi de Curie-Weiss au-dessus de 400° K . Nous avons représenté, pour $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (CoMo_4S_5), sur la figure II-19, les variations de la susceptibilité en fonction de la température. Au-dessus de 400° K , la loi de Curie-Weiss s'écrit : $\chi = \frac{3,34}{T + 240}$; le moment magnétique effectif correspondant est de $5,23 \mu_B$. Cette valeur est très proche de la valeur théorique du moment du Co^{2+} en haut spin, après couplage spin-orbite, dans les complexes octaédriques (54). L'anomalie observée sur la courbe, à 220° K , correspond à la transformation de phases décrite au paragraphe 6-1.

6-2-2-2 $\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$

La susceptibilité de cette phase $\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (FeMo_4S_5) suit la loi de Curie-Weiss : $\chi = \frac{3,85}{T + 180}$ (figure II-20) ; le moment magnétique $\mu_{\text{eff}} = 5,55 \mu_B$ est voisin de celui de l'ion Fe^{2+} en haut spin, après couplage spin-orbite, en site octaédrique ($5,50 \mu_B$).

6-2-2-3 MnMo_3S_4

La phase MnMo_3S_4 suit la loi de Curie-Weiss dans le domaine de température étudié : $\chi = \frac{4,37}{T + 100}$ (figure II-21). Le moment magnétique est $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_B$. Il est voisin de celui qui est observé dans les complexes de l'ion Mn^{2+} en haut spin.

6-2-2-4 CrMo_3S_4

CrMo_3S_4 suit la loi de Curie-Weiss au-dessus de 190° K :

$\chi = \frac{2,85}{T + 480}$ (figure II-22). Le moment magnétique observé est de $4,9 \mu\text{B}$, voisin de celui de l'ion Cr^{2+} , dans ses complexes de haut spin ($4,4$ à $4,9 \mu\text{B}$).



Pour le composé $\text{EuMo}_{6,4}\text{S}_8$, la loi de Curie-Weiss est suivie dans tout le domaine de température étudié : $\chi = \frac{7,41}{T - 22}$ (figure II-23). Le moment magnétique effectif est égal à $7,70 \mu\text{B}$, voisin du moment théorique en couplage L-S de l'ion Eu^{2+} ($4f^7$) de $7,68 \mu\text{B}$.

Les mesures magnétiques prouvent que les éléments M sont sous forme d'ions M^{2+} , lorsqu'ils sont paramagnétiques ; on peut généraliser aux ions diamagnétiques qui sont, soit sous forme d'ions M^{2+} , soit à l'état d'oxydation II : M(II) .

6-3 Résistivité électrique

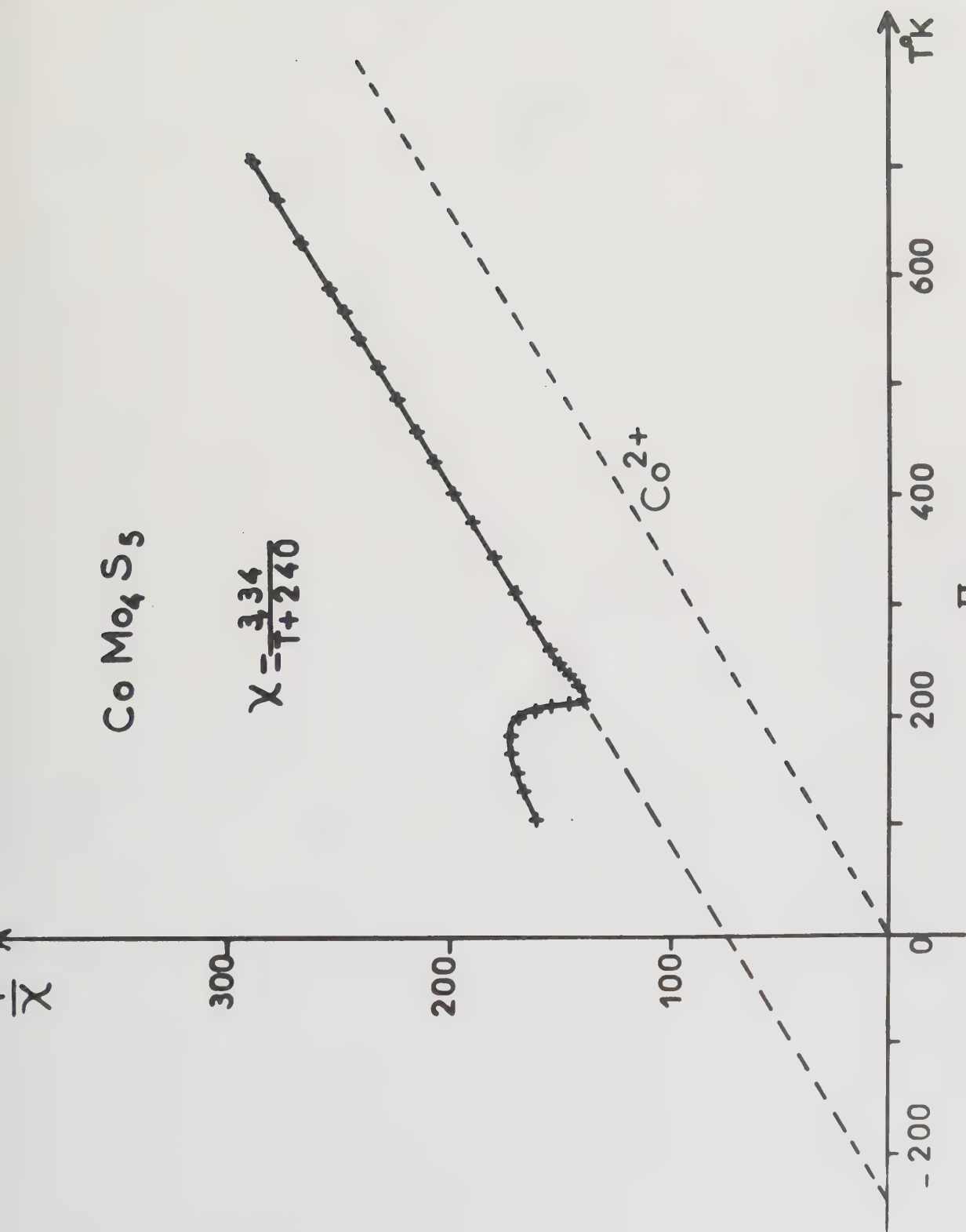
Nous avons effectué quelques mesures de résistivité, entre la température de l'azote liquide et la température ambiante.

6-3-1 Etude de CrMo_3S_4

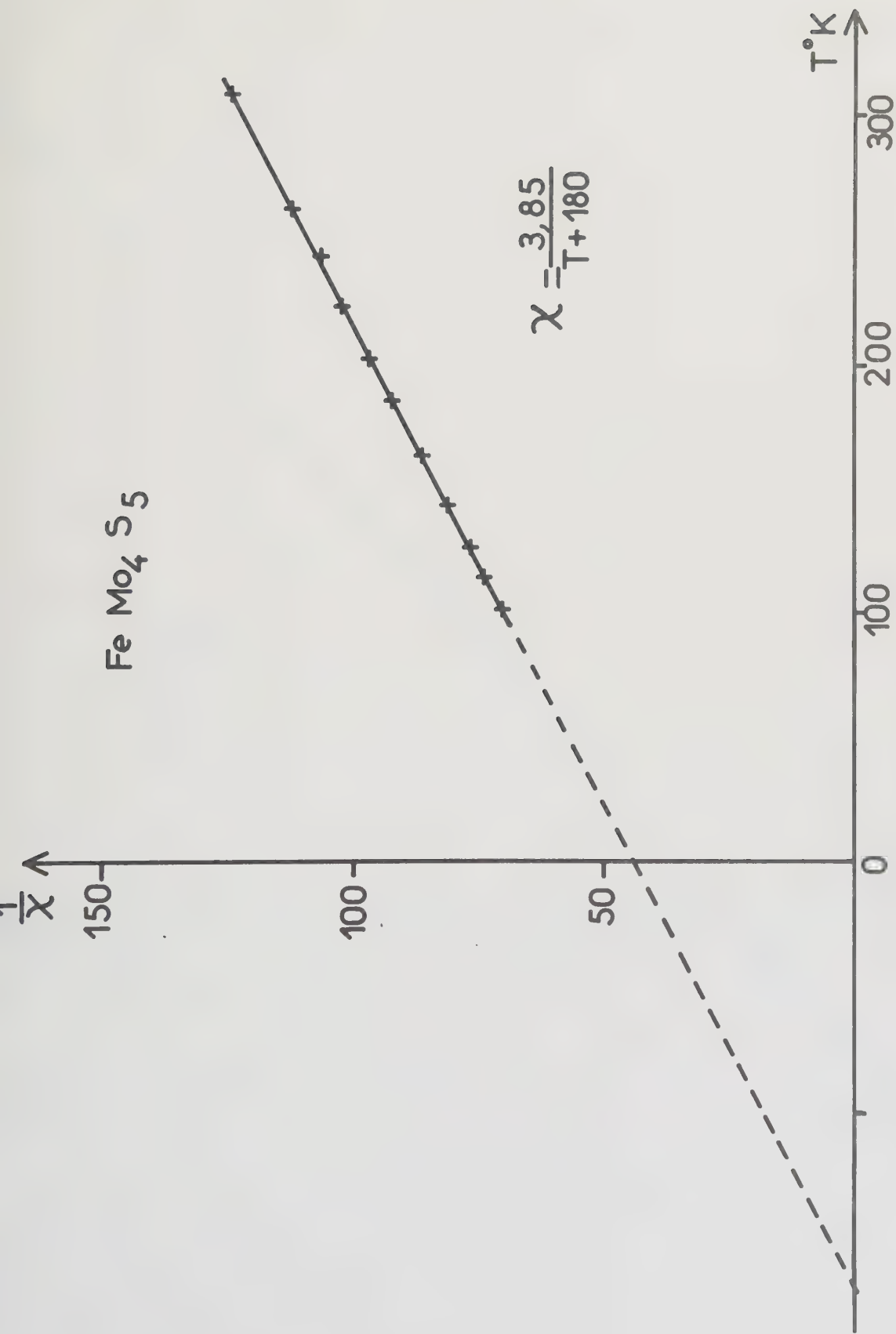
Les mesures ont été réalisées sur une pastille frittée de CrMo_3S_4 . La figure II-24 montre les variations de résistivité électrique, en fonction de la température. On remarque deux anomalies dont l'une, aux environs de 190°K , correspond à l'apparition d'interactions magnétiques.

6-3-2 Etude de $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (CoMo_4S_5)

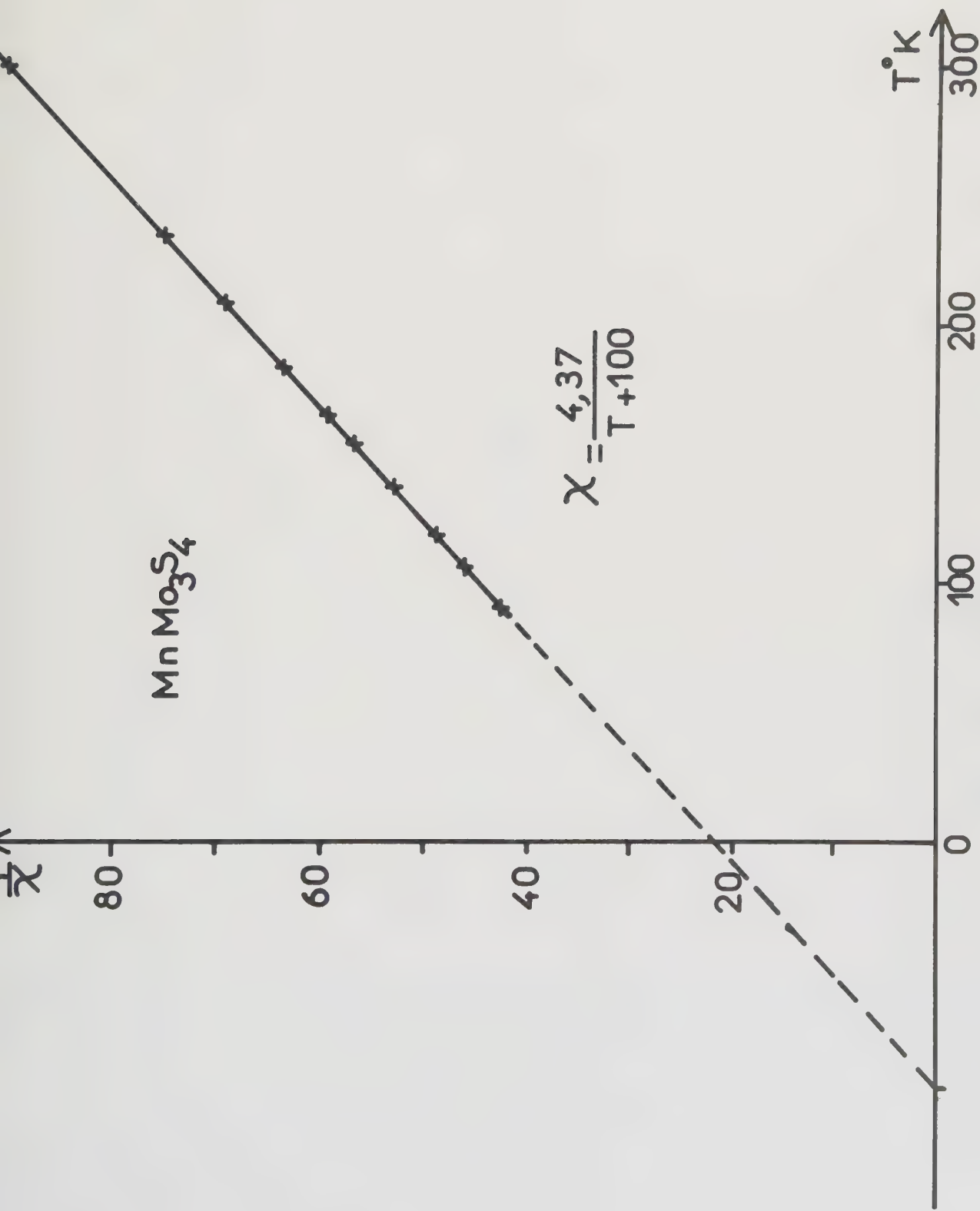
Un monocristal cubique de 2 mm^3 a été étudié : sur la figure II-25, on remarque un changement de pente, à 220°K , correspondant à la transformation de phase.



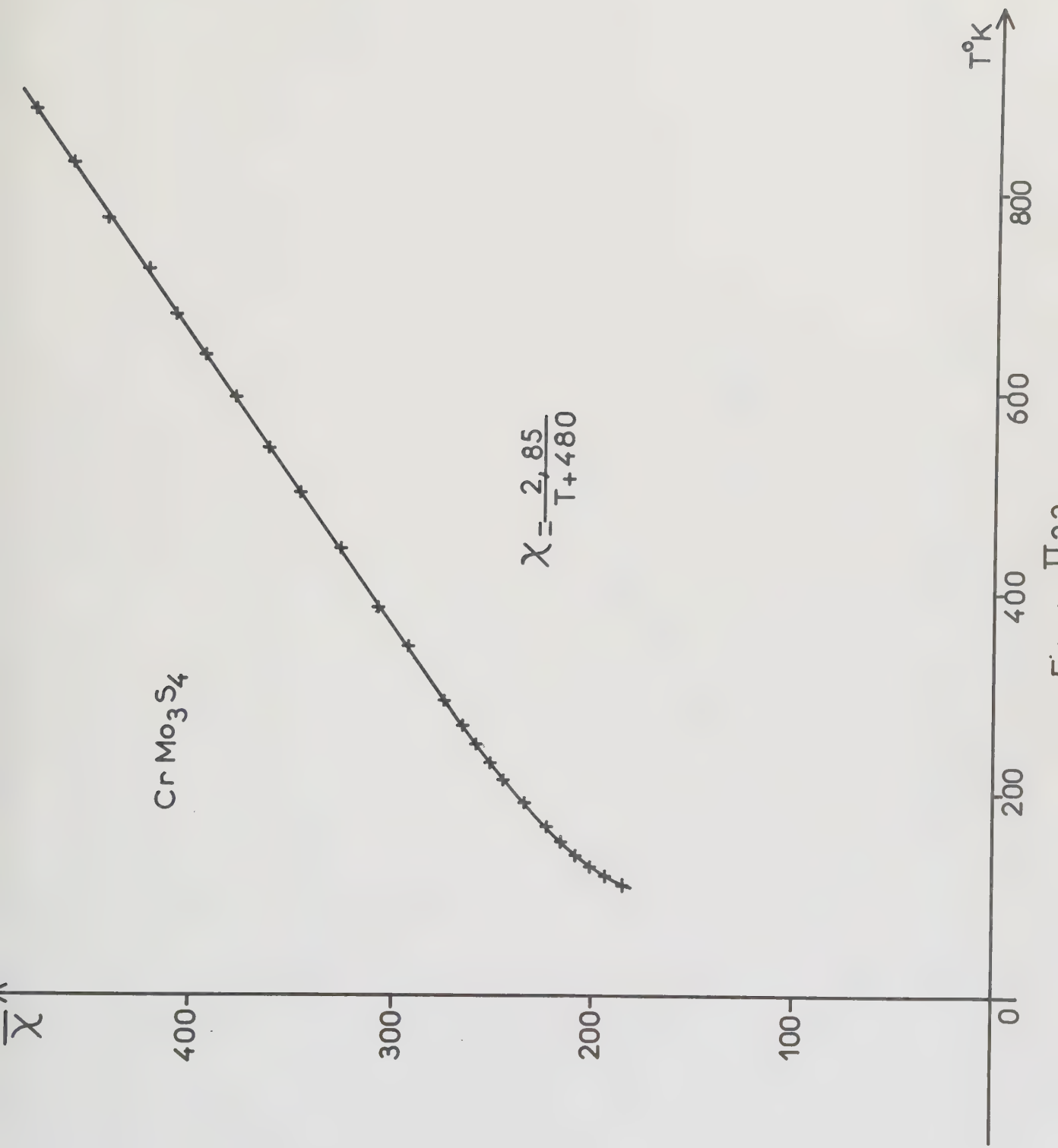
-Figure II 19-

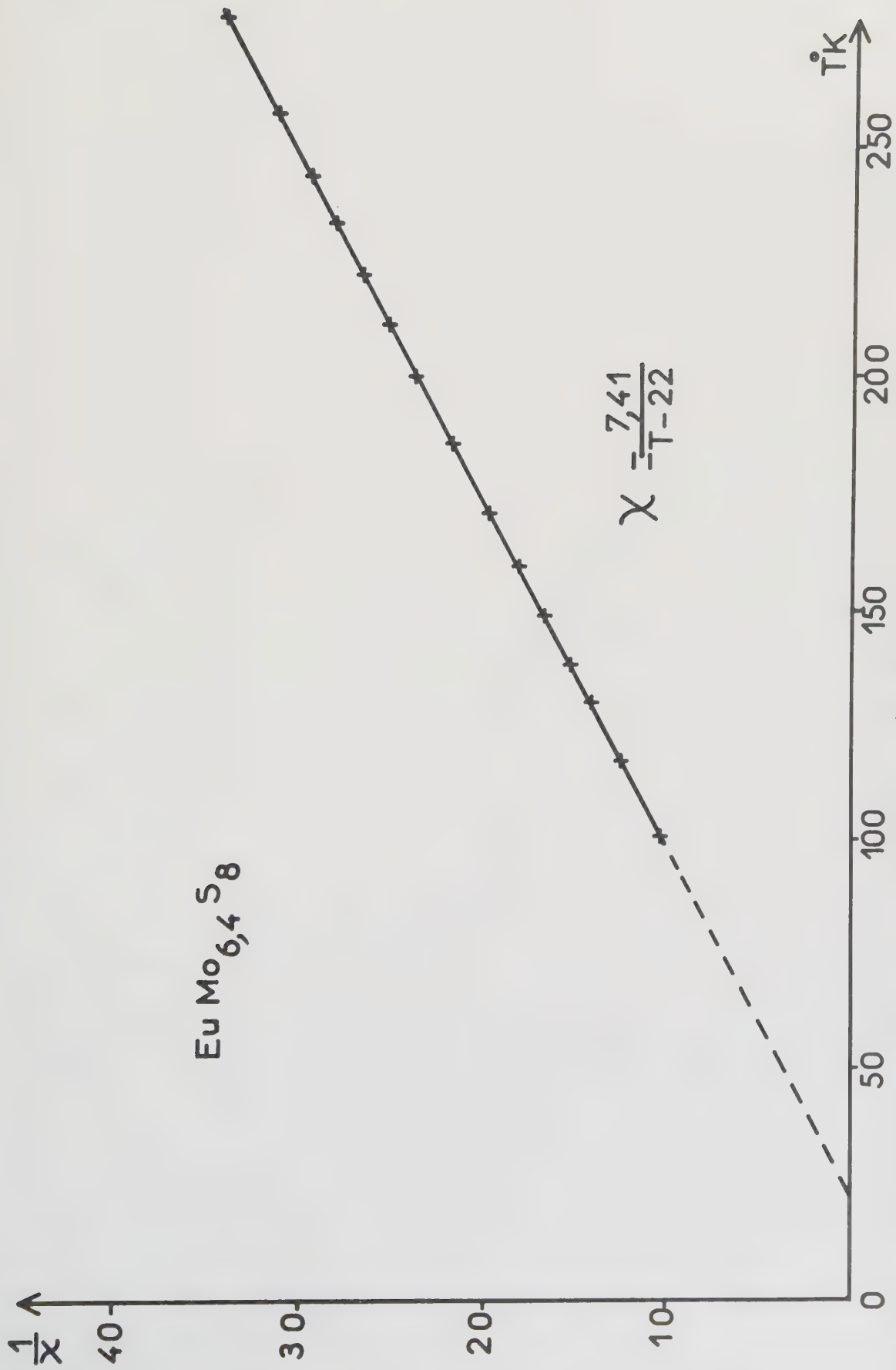


- Figure II 20 -

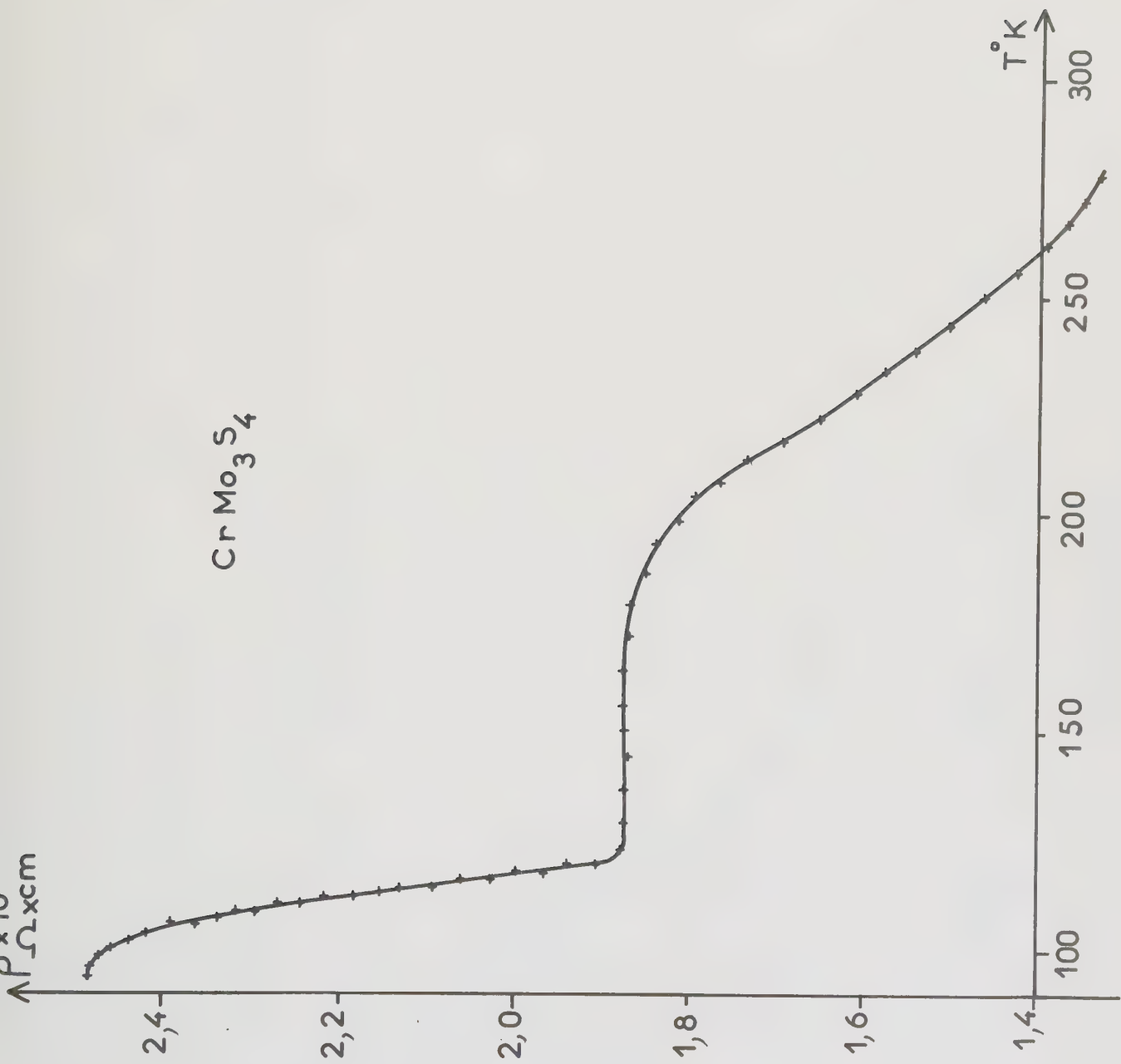


-Figure II 21-

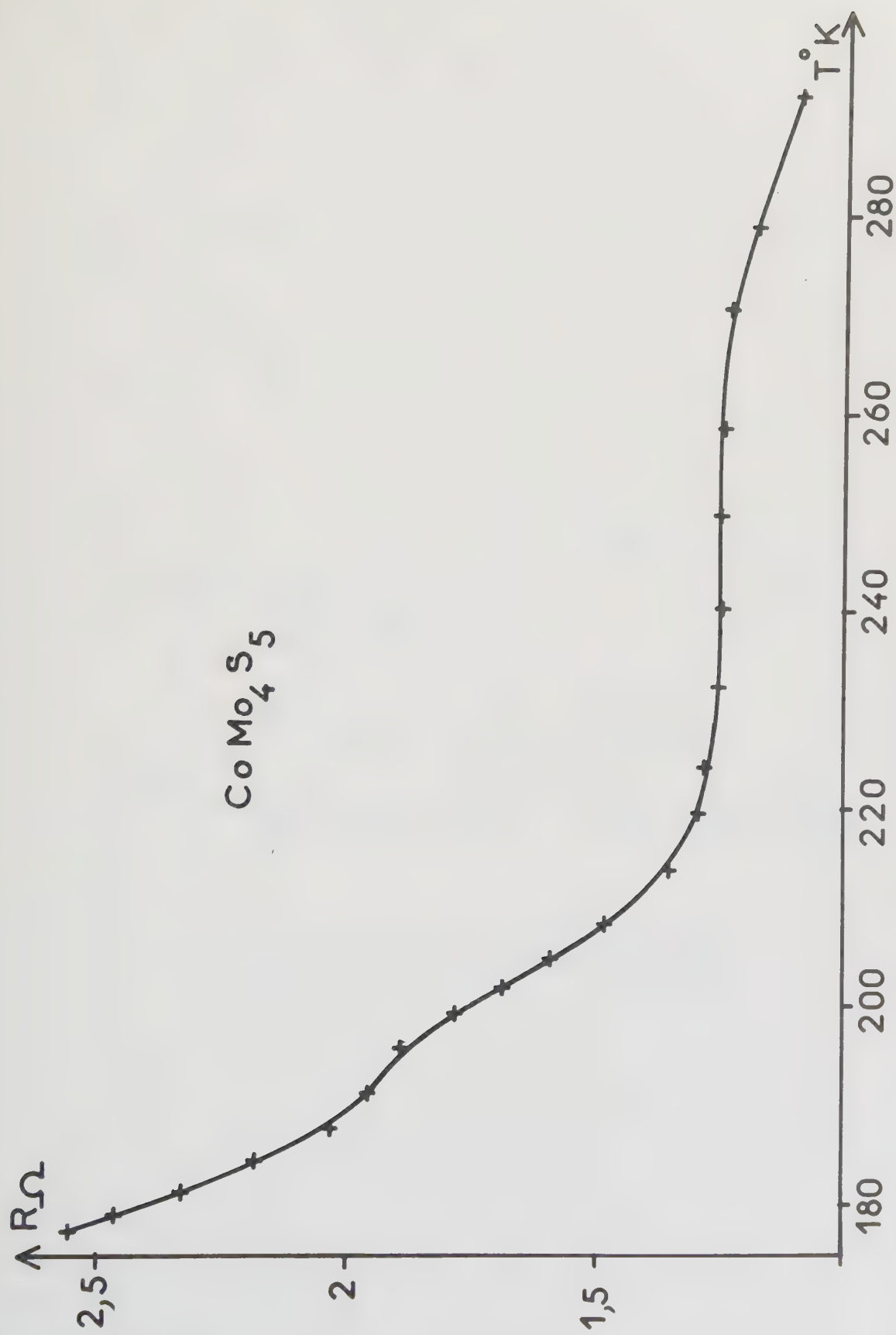




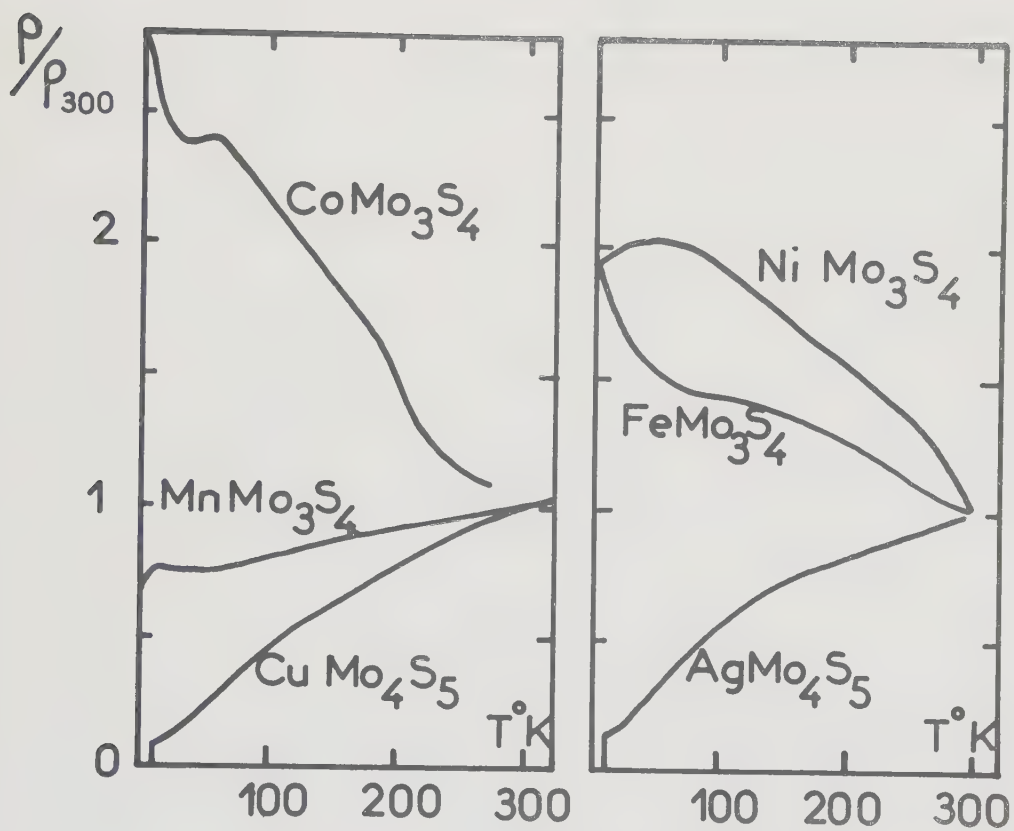
- Figure II 23 -



- Figure II 24 -



- Figure II25 -



RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE

- Figure II 26 -

6-3-3 Etude des phases MMo_3S_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$)
et $\text{M}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$ (MMo_4S_5) ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)

Les mesures ont été réalisées sur poudre, par LAWSON (77), de la température ordinaire à celle de l'hélium liquide (figure II-26). La courbe de résistivité de CoMo_3S_4 est analogue à celle que nous avons obtenue sur monocristal.

Les résistivités électriques de toutes ces phases présentent des coefficients de température qui sont, soit négatif, soit positif. Lorsqu'ils sont négatifs, ce comportement "semi-conducteur" serait lié aux fluctuations de spin des électrons d des éléments $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$. Les coefficients de température sont positifs lorsque l'ion M^{2+} est diamagnétique (à l'exception de $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$) ; dans ce cas, la conductivité est de type métallique ; du reste, certaines de ces phases (tableau II-26) présentent l'état supraconducteur.

6-4 Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique, entre $4,2^\circ \text{K}$ et 20°K , ont été réalisées par VISWANATHAN (79). La chaleur spécifique, à très basse température, suit une loi :

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

C est la chaleur spécifique, T la température absolue, γ la chaleur spécifique électronique, β un coefficient lié à la température de Debye θ_D .

$$\beta = \frac{12}{5} \pi^4 N_A k. \theta_D^{-3}$$

k = la constante de Boltzmann.

La chaleur spécifique électronique γ est reliée à la densité d'états électroniques $N(E_F)$ par atome, dans la bande de conduction au voisinage immédiat du niveau de Fermi, par l'expression :

$$N(E_F) = \frac{3 \gamma}{2 \pi^2 N_A k^2 \delta}$$

$N(E_F)$ est donné en $\text{eV}^{-1} \cdot \text{atome}^{-1} \text{spin}^{-1}$

δ étant la densité du composé étudié.

Les valeurs de γ et de β sont déduites de la courbe $\frac{C}{T} = f(T^2)$, γ est l'ordonnée à l'origine, β est la pente de cette courbe, linéaire jusqu'à 15°K , le composé étant à l'état normal (état non supraconducteur).

Les valeurs de γ et de θ_D sont résumées dans le tableau II-25, pour quelques phases.

Très récemment, MORTON (78) a fait une étude parallèle, en déterminant les densités d'états $N(E_F)$ à partir de la susceptibilité de Pauli, χ_p de ces composés (cf. 6-2-1). En première approximation, il assimile χ_p à la valeur mesurée χ_g . Les valeurs des $N(E_F)$, calculées à partir des susceptibilités expérimentales, sont résumées dans le tableau II-25.

TABLEAU II-25

	γ (79) mJ. $^\circ\text{K}^{-2}$	θ_D ($^\circ\text{K}$) (79) calculé. mole $^{-1}$	$N(E_F)$ (78) en $\text{eV}^{-1} \cdot \text{atome}^{-1} \text{spin}^{-1}$
$\text{Ag}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	98	64	
$\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	316	81	0,55
$\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$	353	79	0,63
$\text{Cu}_{0,8}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$			0,35
Nb_3Al	30	290	
Nb_3Sn	52	164	

6-5 Supraconductivité

6-5-1 Température critique supraconductrice T_c

Les mesures de résistivités électriques, de susceptibilités magnétiques et de chaleurs spécifiques, à très basse température, ont permis d'obtenir les températures critiques de la transition supraconductrice. Ces températures ont été déterminées par plusieurs auteurs (80) (79) (77) (68) (78) (81) (82) et sont regroupées dans le tableau II-26, pour les quatre composés du cuivre, de l'argent, de l'étain et du plomb.

Pour les autres composés $M_x Mo_{3+y} S_4$ ($M = Zn, Mg, Cd, Sc, Y$); les températures critiques sont respectivement (68) :

$T_c = 3,5 ; 3,5 ; 3,5 ; 3,6 ; \text{ et } 3,0^\circ K$;

Le sulfure $Mo_3 S_4$ ne présente pas de transition magnétique, mais seulement une transition résistive à $1,6^\circ K$ (82). Le sélénure $Mo_3 Se_4$ est supraconducteur à $6,3^\circ K$ (83).

L'insertion d'un élément léger, en faible quantité, dans les tunnels libres de la structure de $Sn_{0,6} Mo_{3,2} S_4$, a permis d'augmenter notablement la température critique de ce composé (81) : de $11,3^\circ K$, dans $Sn_{0,6} Mo_{3,2} S_4$, elle passe à $14,4^\circ K$, dans $Sn_{0,6} Al_{0,2} Mo_{3,2} S_4$ (cf. tableau II-26).

BARDEEN, COOPER et SHRIEFFER, dans leur théorie BCS de la supraconductivité (84) ont donné une expression approximative de la température critique T_c :

$$T_c = 1,14 \theta_D \exp - (N(E_F) \cdot V_{Ph})^{-1} \text{ (cf. 6-4)}$$

où θ_D est la température de Debye, $N(E_F)$ la densité d'états par direction de spin au niveau de Fermi, et V_{Ph} le paramètre d'interaction électron-phonon. Nos composés présentent des T_c plutôt élevées, malgré les basses valeurs de θ_D , et les valeurs moyennes de $N(E_F)$ (tableau II-25). En conséquence, d'après la relation B. C. S., le para-

mètre d'interaction V_{Ph} électron-phonon doit être grand. Rappelons que, dans quelques métaux supraconducteurs, comme le plomb et le mercure, les températures de Debye θ_D sont basses et le paramètre V_{Ph} relativement élevé.

6-5-2 Champ critique

Les sulfures ternaires du Mo(II), supraconducteurs, possèdent des champs critiques extrêmement élevés. Les variations du champ critique, en fonction de la température (82), sont données dans la figure II-27 .

Dans cette figure, les points pleins indiquent le milieu des transitions résistives, les points vides correspondent, en-dessous de 4,2° K (champ pulsé), aux mesures de l'aimantation, et en-dessous de 50 kGauss (champ statique), au milieu des transitions inductives.

Dans le tableau II-27, nous récapitulons les différentes caractéristiques de nos supraconducteurs. On remarquera l'influence des traitements thermiques : $CuMo_3S_4$ (a) est un échantillon chauffé pendant trois jours, à 800° C et l'échantillon (b) est chauffé, durant un jour, à 1050° C.

Le composé $Pb_{0,5}Mo_{3,2}S_4$ présente une valeurs de H_{C2} (4,2° K) beaucoup plus élevée que celle du composé $Sn_{0,6}Mo_{3,2}S_4$; ceci semble anormal, car ces deux phases ont des T_c très voisines et des pentes inductives initiales égales $(\frac{dH_{C2}}{dT})(T = T_c)$.

Dans ce tableau, nous donnons les caractéristiques des deux supraconducteurs les plus connus, de structure type W_β , et de formule générale A_3B . Ils sont regroupés habituellement sous le nom général des A_{15} . Jusqu'à présent, ce type structural était le plus favorable à la supraconductivité. Le terme de la solution solide $Nb_3(Al, Ge)$, de composition $Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$ est, jusqu'à présent, le supraconducteur qui possède la température critique la plus élevée (20,7° K), avec un champ critique H_{C2} (4,2° K) de 410 kGauss.

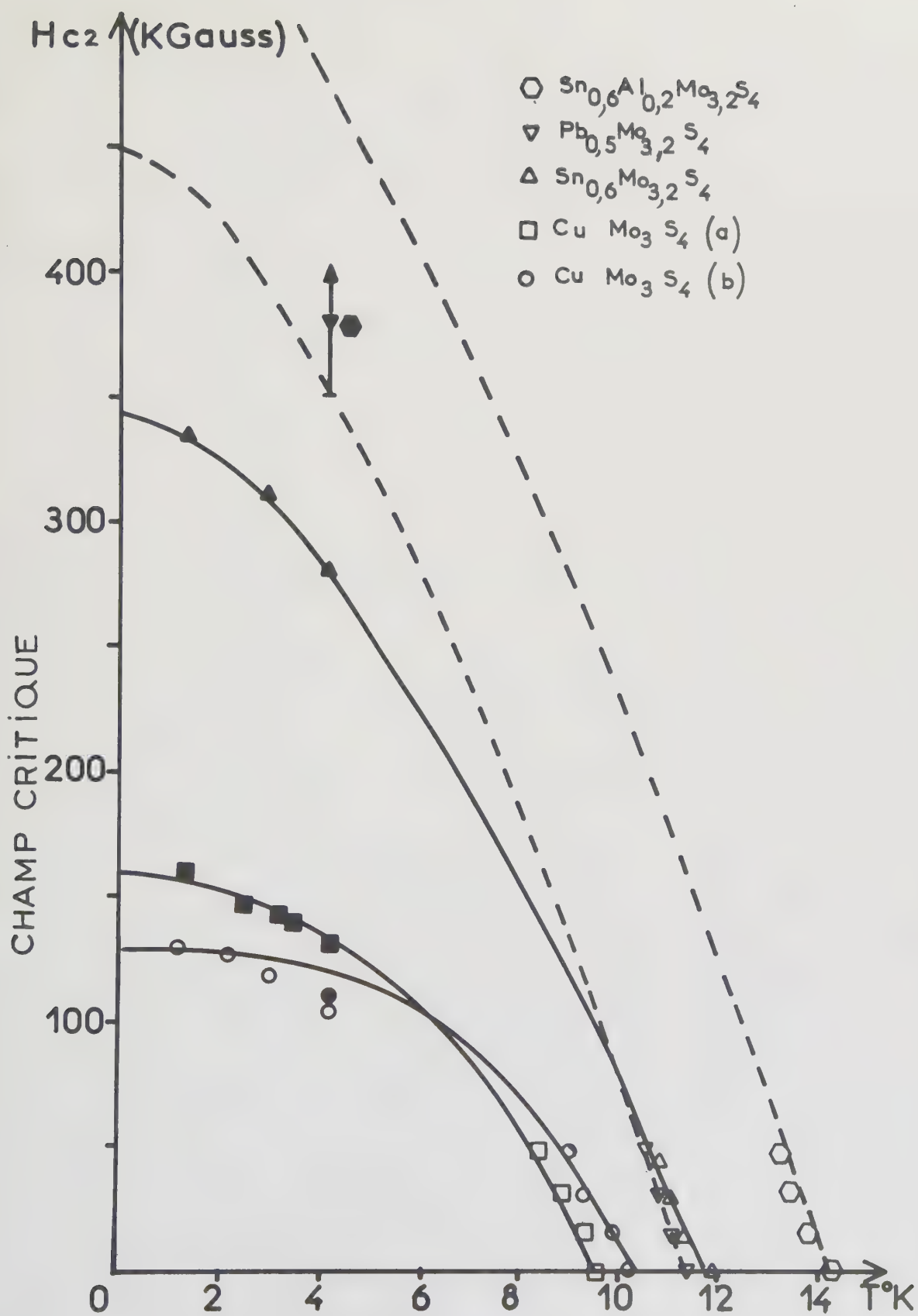
TABLEAU II-26

Références	(80)	(79)		(77)	(68)	(78)		(81) (82)
en ° K	T _c	T _c [*]	T _c ^{***}	T _c ^{***}	T _c	T _c [*]	T _c ^{***}	T _c [*]
Cu _{0,8} Mo _{3,2} S ₄	10, 9-10, 8			10, 5	10, 9	11, 0	11, 05-9, 72	10, 3
Ag _{0,8} Mo _{3,2} S ₄	8, 9-8, 4	8, 3		8, 3	9, 1			
Sn _{0,6} Mo _{3,2} S ₄	11, 3-10, 9	10, 9	10, 9	11, 1	14, 2	13, 0	12, 96-12-63	11, 3
Pb _{0,5} Mo _{3,2} S ₄	13, 2-12, 5	11, 1	10, 6		15, 2	14, 0	14, 01-13, 65	12, 7
Sn _{0,6} Al _{0,2} Mo _{3,2} S ₄								14, 4

* T_c à partir des mesures magnétiques

** T_c à partir des mesures résistives

*** T_c à partir des mesures calorifiques



- Figure II 27 -

TABLEAU II-27

	T_c (°K)	ΔT_c	$H_{c2}(0)$ (kG)	$H_{c2}(4, 2^\circ K)$ (kG)	$(\frac{dH_{c2}}{dT})_{(T=T_c)}$ (kG/°K)	$\frac{H_{c2}(0)}{T_c}$ (kG/°K)	Réf.
$Sn_{0,6}Mo_{3,2}S_4$	11, 7	0, 2	344	275	-47	30	
$Sn_{0,6}Al_{0,2}Mo_{3,2}S_4$	14, 4	0, 15	(560)*	> 380	-57	39	
$Pb_{0,5}Mo_{3,2}S_4$	11, 5	0, 4	(450)*	> 380	-47	39	(81)
$CuMo_3S_4$ (a)	9, 6	0, 7	160	130	-42 (-22)	16, 7	
$CuMo_3S_4$ (b)	10, 3	0, 3	130	110	-42	12, 6	
$Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$	20, 7		(443)*	410	-31	21	(85)
Nb_3Al	18, 7		(330)*	295	-25, 6	17, 4	

$H_{c2}(0^\circ K)$ sont des valeurs extrapolées, $H_{c2}^*(0)$: les valeurs placées entre parenthèses sont déduites de la théorie WHH (86) : $H_{c2}^*(0) = -0,69 T_c (dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$
 $H_{c2}(4, 2^\circ K)$ sont des valeurs expérimentales

Comparés aux A_{15} , nos composés présentent des pentes initiales $(\frac{dH_{C2}}{dT})_{(T=T_c)}$ plus élevées, et leur rapport $H_{C2}(0)/T_c$, qui, dans $Pb_{0,5}Mo_{3,2}S_4$, a une valeur d'environ 39 kG/° K, presque double de celle observée dans $Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$ (21 kG/° K).

Ces valeurs élevées sont le signe d'un comportement très localisé des électrons supraconducteurs.

6-5-3 Structure et supraconductivité

Les propriétés supraconductrices d'une phase sont évidemment liées à sa structure, à sa symétrie et à sa stoechiométrie, mais jusqu'à présent, aucune théorie n'a permis de prévoir, a priori, de telles relations, sauf peut-être pour les A_{15} . Nous essaierons, toutefois, de trouver des corrélations entre la structure et les propriétés supraconductrices des sulfures ternaires du Mo(II).

6-5-3-1 Généralités

En 1950, BARDEEN et FROHLICH établirent que le mécanisme responsable de la supraconductivité est l'interaction des électrons de conduction avec le réseau, en particulier avec les vibrations du réseau, présentes dans tout le cristal, même à des températures proches du zéro absolu. Peu après, WENTZEL montrait qu'en raison de cette interaction, le réseau cristallin devenait instable. Apparemment, plus cette interaction est forte, plus la température critique est élevée, et aussi plus le réseau cristallin est instable. D'ailleurs MATTHIAS a observé "de telles instabilités dans tous les supraconducteurs. à température critique élevée, quelle que soit leur structure cristalline" (87). L'instabilité structurale se manifeste souvent par un abaissement de symétrie du réseau cristallin :

- le composé cristallise dans les conditions normales avec la structure ayant une symétrie faible ;
- le composé cristallise dans une symétrie élevée ; ou bien le rapport stoechiométrique n'est pas convenable, ce qui donne un faible T_c , ou

bien il existe, à basse température, une transition de phase, avec abaissement de symétrie.

Selon MATTHIAS "toutefois, quand le cristal présente à la fois la structure, la symétrie et la stoechiométrie optimales pour une haute température de transition, il peut passer par une transition de phase qui réduit la symétrie, et par la même, la température critique" (87). On voit donc que les phases de symétrie élevée sont favorables à la supraconductivité, avec des T_c élevées, mais que cette symétrie est souvent détruite à basse température.

6-5-3-2 Sulfures ternaires du molybdène

divalent

Parmi les phases sulfurées ternaires du Mo(II), seule, la solution solide " CuMo_3S_4 " présente une transformation de phases à 260° K , avec un abaissement de symétrie (cf. 6-1) ; cette phase est toutefois supraconductrice avec $T_c \sim 10^\circ \text{ K}$; par contre, la phase " PbMo_6S_8 " reste avec la symétrie rhomboédrique de la température ambiante à 6° K , avec un T_c élevé (tableau II-26).

Toutes ces phases supraconductrices sont hexagonales-rhomboédriques, à température ambiante, avec un écart plus ou moins prononcé à la symétrie cubique ; les paramètres structuraux, qui semblent liés à cet écart, sont :

- l'angle de basculement du motif (Mo_6S_8) , par rapport aux plans cristallographiques ;
- les angles dièdres du "cube" de soufres S_8 du motif (Mo_6S_8) .

Il est à noter que l'écart à la symétrie cubique n'a aucun lien avec l'angle α du rhomboèdre, pourtant proche de 90° .

On constate (tableau II-28) que l'angle de basculement des motifs (Mo_6S_8) est minimum pour " PbMo_6S_8 " ; de même, l'orthogonalité du "cube" de soufres contenant le cluster Mo_6 est presque

TABLEAU II-28

	Mo_3S_4	NiMo_3S_4	" PbMo_6S_8 "	Mo_3Se_4
Angle de basculement du motif Mo_6S_8	20°	21°	15°	$20''50$
Angles du cube S_8 centré en $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (octaèdre Mo_6)	$89^\circ 90$ $93^\circ 97$ $85^\circ 94$	$89^\circ 38$ $94^\circ 23$ $86^\circ 77$	$88^\circ 60$ $92^\circ 12$ $90^\circ 67$	$89^\circ 34$ $94^\circ 38$ $86^\circ 68$
Angles du cube S_8 centré en $(0 \ 0 \ 0)$ (site du plomb)	$80^\circ 82$ $95^\circ 10$ $102^\circ 87$	$75^\circ 97$ $100^\circ 31$ $107^\circ 31$	$85^\circ 9$ $93^\circ 1$ $95^\circ 1$	$80^\circ 90$ $95^\circ 02$ $102^\circ 78$
Angles maximum et minimum du cube S_8 centré en $\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$ ou $0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$	$120^\circ 96$ $58^\circ 19$	$116^\circ 97$ $60^\circ 54$	$121^\circ 8$ $67^\circ 7$	$119^\circ 41$ $58^\circ 77$
Angles maximum et minimum du cube S_8 centré en $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$	$119^\circ 97$ $62^\circ 45$	$124^\circ 66$ $60^\circ 54$	$121^\circ 2$ $67^\circ 7$	$121^\circ 07$ $58^\circ 77$
Mo-Mo intercluster	$3,084 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$3,185 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$3,267 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$3,266 \overset{\circ}{\text{Å}}$
Mo-S intercluster	$2,425 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$2,460 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$2,559 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$2,598 \overset{\circ}{\text{Å}}$
$\text{Y}_{2c} - \text{Y}_{2c}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$)	$6,155 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$6,143 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$5,870 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$6,417 \overset{\circ}{\text{Å}}$

parfaite dans ce cas. Enfin, le site cubique de soufres du plomb est aussi peu déformé. Donc l'écart à la symétrie cubique est relativement faible dans " PbMo_6S_8 ", qui est aussi l'un des meilleurs supraconducteurs parmi nos phases. Par contre, Mo_3S_4 présente de plus importantes déformations et n'est supraconducteur qu'à $1,6^\circ \text{ K}$ (transition résistive) (82).

La distance $\text{S}_{2c}-\text{S}_{2c}$ intra-motif suivant l'axe ternaire est liée à la déformation du "cube" S_8 . Dans Mo_3S_4 et NiMo_3S_4 , elle est du même ordre de grandeur, car les atomes de nickel sont délocalisés dans les tunnels de la structure ; par contre, dans " PbMo_6S_8 ", le plomb, localisé à l'origine, provoque une forte diminution de la distance $\text{S}_{2c}-\text{S}_{2c}$ (tableau II-28).

Rappelons qu'il s'établit une liaison courte covalente Pb-S suivant cet axe ternaire ; il semble que la supraconductivité de " PbMo_6S_8 " soit aussi liée à cette localisation du plomb et à cette forte liaison. D'ailleurs, dans nos phases, plus la liaison MS est ionique, plus la température critique décroît ; elle disparaît par exemple dans " BaMo_6S_8 " (82).

Le rôle des éléments M en insertion dans la structure sur les propriétés supraconductrices est le suivant :

- a) L'élément M stabilise le motif (Mo_6S_8) ; en effet, le sulfure Mo_3S_4 est instable dès 450° C ;
- b) l'élément M (gros cation) provoque un encombrement stérique, qui se manifeste par l'augmentation du volume de la maille et de la température critique ;
- c) l'élément M favorise la séparation des clusters Mo_6 , et tend à rendre optimale la distance intercluster Mo-Mo : la distance est de $3,26 \text{ \AA}$, pour les deux supraconducteurs Mo_3Se_4 et " PbMo_6S_8 " (tableau II-28).

Remarquons que le molybdène excédentaire de nos phases $(\text{PbMo}_{6,4}\text{S}_8)$ fournit un apport supplémentaire d'électrons ; il

en est de même de l'insertion, probablement dans les tunnels, de petites quantités d'éléments métalliques, comme l'aluminium, qui permettent d'augmenter les températures critiques ($\text{Sn}_{0,6}\text{Al}_{0,2}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$, avec $T_c = 14,4^\circ \text{ K}$) (81). Ce rôle joué par un élément excédentaire se retrouve dans d'autres supraconducteurs : ainsi, $\text{Li}_{0,3}\text{TiS}_2$ est supraconducteur à quelques degrés Kelvin (88) alors que $\text{Li}_{0,3}\text{Ti}_{1,1}\text{S}_2$ l'est à $T_c = 13^\circ \text{ K}$ (89). Inversement, $\text{Nb}_{3,30}\text{Ge}$ cristallise, avec cette composition, dans les conditions normales ; il est supraconducteur à 7° K , alors que $\text{Nb}_{3,05}\text{Ge}$, obtenu par trempe, l'est à 18° K (87). On peut en conclure que la non-stoechiométrie joue sûrement un rôle important en supraconductivité.

C O N C L U S I O N

Les sulfures ternaires du molybdène de basse valence, synthétisés à des températures de 1000° à 1200° C, forment deux séries de phases distinctes :

- les composés MMo_2S_4 (M = élément divalent), dérivant du molybdène trivalent ;
- les phases non-stoechiométriques $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$, dérivant du molybdène divalent.

SULFURES TERNAIRES DU MOLYBDENE TRIVALENT : MMo_2S_4
(M = V, Cr, Fe, Co)

Ces sulfures forment une série isostructurale ; leur maille est monoclinique, groupe spatial Cc. Leur structure en couche est formée d'un empilement hexagonal compact déformé d'atomes de soufre ; le molybdène, de configuration $4d^3$, occupe, dans des couches alternées, les sites octaédriques et l'élément M, la moitié des sites octaédriques vacants. Ces phases se formulent : $\text{M}\square\text{Mo}_2\text{S}_4$, avec ordre dans les lacunes, ce qui les rapproche des chalcogénures des éléments de la série 3d : $\text{M}'_3\square\text{Y}_4$ (Y = S, Se, Te), dérivant de la

structure NiAs, et classifiés par CHEVRETON. Elles en diffèrent par la présence de chaînes de molybdène, en zig-zag, formées de clusters Mo_4 juxtaposés, avec des distances Mo-Mo courtes. Ces chaînes se développent, parallèlement au plan de soufre, suivant l'axe b.

Ce type de chaînes irrégulières se rencontre dans les chalcogénures de rhénium ReS_2 et ReSe_2 , où le rhénium a la configuration $5d^3$; par contre, ces chaînes en zig-zag sont régulières dans βMoTe_2 , WTe_2 et $\text{Cr}_{0,5}\text{NbSe}_2$, et ces atomes, de configuration d^2 , occupent des sites octaédriques.

Dans les composés MMo_2S_4 , le molybdène ne joue qu'un faible rôle magnétique lié à l'existence de liaisons Mo-Mo, et l'élément M y est à l'état divalent.

Ces composés sont des semi-conducteurs, avec des énergies d'activation relativement faibles, et des conductivités électriques dix fois plus fortes dans la direction des chaînes que perpendiculairement au plan de soufres. Ce sont des semi-conducteurs magnétiques.

SULFURES TERNAIRES DU MOLYBDENE DIVALENT : $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$

Ces composés existent, pour de nombreux éléments M divalents. Ils cristallisent dans le système hexagonal-rhomboédrique, groupe spatial $\bar{R}3$, avec d'éventuelles déformations tricliniques.

Avec les petits cations, les solutions solides présentent un grand domaine d'existence et l'angle α_{Rh} est supérieur à 90° .

Avec les gros cations, le domaine d'existence de ces thiocomposés est très réduit, et l'angle α_{Rh} est inférieur à 90° .

Ces phases ternaires résultent de l'insertion d'élément M dans une matrice " Mo_3S_4 ", non stoechiométrique, par excès de molybdène. Le sulfure Mo_3S_4 , peu stable, a pu être isolé par extraction de l'élément M des phases MMo_3S_4 , où M est un petit cation. La maille de Mo_3S_4 contient un motif (Mo_6S_8), de symétrie $D3d$, consti-

tué d'un cluster octaédrique Mo_6 , avec des distances Mo-Mo courtes, inscrit dans un cube de soufre S_8 , déformé. Ce motif est basculé par rapport aux plans cristallographiques, ce qui crée des liaisons Mo-S inter-motifs ; le molybdène, de configuration $4d^4$, occupe un site pyramidal à base carrée, comme dans MoCl_2 .

L'empilement tridimensionnel de ces motifs crée, le long des axes rhomboédriques, des tunnels qui seront occupés par l'élément M :

- lorsque le cation M est petit (ex : Ni), il est délocalisé dans les tunnels, avec un taux d'occupation de $1/6$;
- lorsque le cation M est gros (ex : Pb), il est localisé à l'origine, et se trouve dans un site de coordinence 8 cubique.

Un motif Mo_6X_8 analogue existe dans les halogénures MoX_2 , et les clusters Mo_6 y sont séparés par des halogènes. Au contraire, dans les sulfures Mo_3S_4 , NiMo_3S_4 et " PbMo_6S_8 ", les clusters Mo_6 sont reliés directement par des liaisons Mo-Mo inter-motifs.

Les sulfures ternaires du molybdène divalent présentent un caractère original : parmi tous les sulfures, ils sont les seuls à comporter le cluster octaédrique Me_6 .

Dans ces composés, l'élément M est à l'état divalent, et lorsque l'élément M est diamagnétique, les phases $\text{M}_{1-x}\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ présentent, comme Mo_3S_4 , un paramagnétisme indépendant de la température, et un caractère métallique ; ces phases sont des supraconducteurs, avec des températures critiques allant de 10° à 15° K, et avec des champs critiques très élevés ; ainsi, $H_{c2}(4,2^\circ \text{ K}) = 275 \text{ kG}$ pour $\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$; ils seraient théoriquement supérieurs à 400 kG pour $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$. Ces valeurs sont nettement supérieures aux champs critiques des supraconducteurs actuellement utilisés.

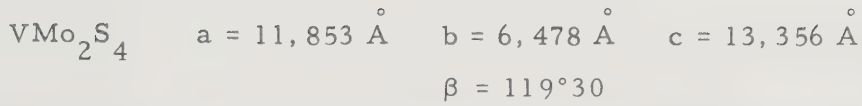
Ces composés ternaires du molybdène divalent constituent une nouvelle classe de matériaux, dont on pense qu'elle conduira, dans un proche avenir, grâce à la variété de leurs compositions, à des températures critiques élevées et à de très hauts champs critiques.

A N N E X E A

DISTANCES INTERRETICULAIRES CALCULEES ET OBSERVEES

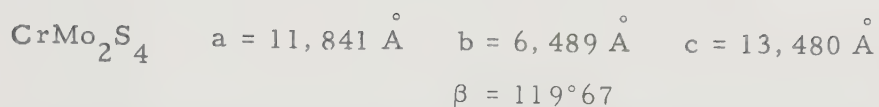
DE MMo_2S_4 (M = V, Cr, Fe, Co)

TABLEAU A-I



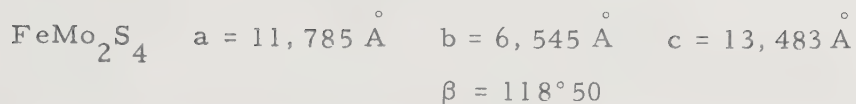
hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀
002	5,8295	5,8236	100
200	5,1728	5,1683	50
20 $\bar{4}$	3,3252	3,3270	12
021	3,1140	3,1205	6
40 $\bar{2}$	2,9641	2,9591	19
004	2,9158	2,9118	15
11 $\bar{4}$		2,9035	
22 $\bar{1}$	2,8376	2,8413	32
400	2,5830	2,5841	100
023	2,4836	2,4871	11
20 $\bar{6}$	2,2046	2,2072	4
42 $\bar{3}$	2,1636	2,1624	5
42 $\bar{1}$	2,1339	2,1323	44
40 $\bar{6}$		2,1319	
204		2,1300	
22 $\bar{5}$	2,0586	2,0595	41
51 $\bar{5}$		2,0461	
402	2,0273	2,0233	34
223	2,0084	2,0085	55
60 $\bar{4}$	1,9655	1,9620	4
006	1,9354	1,9412	35
42 $\bar{5}$		1,9361	
60 $\bar{2}$		1,9285	
132		1,9260	
421	1,8752	1,8733	3
60 $\bar{6}$	1,7983	1,7971	13
33 $\bar{4}$	1,7697	1,7702	1
600	1,7252	1,7227	2
62 $\bar{3}$	1,6870	1,6848	25
408	1,6639	1,6635	4
332	1,6204	1,6287	18
208		1,6240	
040		1,6195	
404	1,5846	1,5855	13
225		1,5844	
206		1,5804	

TABLEAU A-II



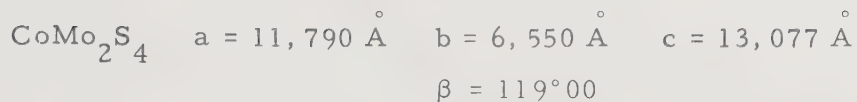
hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
002	5,8529	5,8565	100
200	5,1451	5,1444	28
20 $\bar{4}$	3,3522	3,3577	12
021	3,1329	3,1267	4
40 $\bar{2}$	2,9507	2,9541	19
004	2,9393	2,9282	15
11 $\bar{4}$		2,9240	
22 $\bar{1}$	2,8480	2,8439	34
400	2,5816	2,5722	79
023	2,4955	2,4953	9
20 $\bar{6}$	2,2227	2,2270	2
42 $\bar{3}$	2,1646	2,1658	6
40 $\bar{6}$	2,1440	2,1496	22
204	2,1323	2,1314	24
42 $\bar{1}$		2,1292	
13 $\bar{1}$		2,1211	
130	2,1142	2,1167	1
22 $\bar{5}$	2,0718	2,0722	35
51 $\bar{5}$	2,0530	2,0550	2
402	2,0133	2,0161	57
223		2,0094	
60 $\bar{4}$	1,9480	1,9628	16
006		1,9521	
42 $\bar{5}$		1,9459	
132	1,9238	1,9288	11
60 $\bar{2}$		1,9221	
421	1,8731	1,8689	3
60 $\bar{6}$	1,8044	1,8054	11
33 $\bar{4}$	1,7826	1,7766	2
600	1,7150	1,7148	2
62 $\bar{3}$	1,6831	1,6835	19
40 $\bar{8}$		1,6788	
62 $\bar{5}$	1,6372	1,6420	8
20 $\bar{8}$		1,6376	
332	1,6224	1,6282	13
040		1,6222	
225	1,5885	1,5868	13
51 $\bar{8}$		1,5854	
206		1,5836	
404		1,5827	

TABLEAU A-III



hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀
002	5,9244	5,9245	100
200	5,1748	5,1784	22
204	3,3472	3,3512	4
021	3,1502	3,1544	1
004	(2,9430)	2,9622	78
40 $\bar{2}$		2,9623	
11 $\bar{4}$		2,9431	
22 $\bar{1}$	2,8552	2,9422	6
400	2,8590	2,8602	42
023	2,5200	2,5892	4
20 $\bar{6}$	2,5199	2,5200	2
42 $\bar{3}$	2,2324	2,2339	10
204		2,1651	
42 $\bar{1}$		2,1644	
13 $\bar{1}$	2,1345	2,1390	6
40 $\bar{6}$		2,1380	
130		2,1371	
22 $\bar{5}$	2,1348	2,1348	
402	2,0794	2,0807	10
51 $\bar{5}$	2,0429	2,0418	18
223	2,0411	2,0410	10
006		2,0352	
604		1,9748	
132	1,9746	1,9501	1
42 $\bar{5}$	1,9490	1,9482	4
60 $\bar{2}$		1,9423	
421		1,9217	
60 $\bar{6}$	1,8887	1,8872	1
334		1,7900	
600		1,7827	
62 $\bar{3}$	1,7273	1,7261	1
40 $\bar{8}$	1,6828	1,6828	2
20 $\bar{8}$	1,6748	1,6756	2
332		1,6468	
040		1,6459	
62 $\bar{5}$	1,6364	1,6362	4
225		1,6356	
206		1,6085	
404	1,6097	1,6074	4
		1,6063	

TABLEAU A-IV



hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
002	5,7169	5,7211	100
200	5,1562	5,1581	35
$20\bar{4}$	3,2585	3,2607	6
021	3,1521	3,1486	1
$40\bar{2}$	2,9450	2,9468	10
$22\bar{1}$	2,8585	2,8627	92
$11\bar{4}$		2,8625	
004		2,8606	
400	2,5787	2,5790	45
023	2,4836	2,4847	2
$42\bar{3}$	2,1606	2,1632	4
$20\bar{6}$		2,1620	
$42\bar{1}$	2,1382	2,1400	2
$13\bar{1}$		2,1388	
130		2,1360	
204	2,1060	2,1057	14
$40\bar{6}$	2,0902	2,0938	6
$22\bar{5}$	2,0419	2,0429	14
$51\bar{5}$	2,0144	2,0255	26
$40\bar{2}$		2,0136	
223	2,0059	2,0045	22
$60\bar{4}$	1,9458	1,9490	1
132		1,9383	
$42\bar{5}$	1,9226	1,9238	12
$60\bar{2}$		1,9237	
006	1,9074	1,9070	66
421	1,8732	1,8715	1
$60\bar{6}$	1,7724	1,7749	4
$33\bar{4}$		1,7734	
600	1,7201	1,7193	2
$62\bar{3}$	1,6848	1,6847	5
040	1,6375	1,6375	2
332		1,6347	
$62\bar{5}$	1,6294	1,6309	2
$40\bar{8}$		1,6303	
$20\bar{8}$	1,5908	1,5912	16
$53\bar{4}$	1,5745	1,5761	8
042		1,5742	
225		1,5734	
404		1,5732	

A N N E X E B

DISTANCES INTERRETICULAIRES CALCULEES ET OBSERVEES



TABLEAU B-1



$$a_H = 9,581 \text{ \AA}$$

$$c_H = 10,148 \text{ \AA}$$

$$a = 6,484 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 95^\circ 27'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,426	6,424	100	101
10 $\bar{1}$	4,796	4,791	17	110
110	4,332	4,329	5	012
11 $\bar{1}$	3,840	3,840	1	021
111	3,383	3,383	16	003
200	3,211	3,212	1	202
20 $\bar{1}$	2,996	2,996	23	211
2 $\bar{1}$ 1	2,766	2,766	1	300
21 $\bar{1}$	2,668	2,668	41	122
211	2,428	2,426	22	104
2 $\bar{2}$ 0	2,395	2,395	13	220
2 $\bar{2}$ 1	2,242	2,244	40	131
300	2,140	2,141	24	303
30 $\bar{1}$	2,094	2,096	33	312
3 $\bar{1}$ 1	2,039	2,032	1	401
310 } 221 }	1,972	1,972 1,971 }	44	214 015
31 $\bar{1}$	1,954	1,955	73	223
22 $\bar{2}$	1,917	1,920	2	042
3 $\bar{2}$ 0	1,870	1,871	13	321
311	1,823	1,823	1	205
3 $\bar{2}$ 1	1,811	1,811	1	410
3 $\bar{2}$ 1	1,780	1,782	34	232
320 } 32 $\bar{1}$ }	1,704	1,704 1,704 }	8	125 134
222	1,691	1,691	2	006
3 $\bar{2}$ 2	1,637	1,638	1	051
400	1,605	1,606	3	404
3 $\bar{3}$ 0 } 32 $\bar{2}$ }	1,596	1,597 1,596 }	7	330 143
321 }		1,595 }		116
4 $\bar{1}$ 1	1,577	1,577	1	502
3 $\bar{3}$ 1	1,550	1,550	1	241
41 $\bar{1}$ } 410 }	1,523	1,523 1,522 }	13	324 315
4 $\bar{2}$ 1	1,474	1,474	7	511

TABLEAU B-2



$$a_{\text{H}} = 9,560 \text{ \AA}$$

$$a = 6,479 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{H}} = 10,178 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 95^\circ 10'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,426	6,423	100	101
10 $\bar{1}$	4,780	4,780	19	110
110	4,345	4,335	8	012
11 $\bar{1}$	3,840	3,834	3	021
111	3,393	3,393	20	003
200	3,209	3,211	1	202
20 $\bar{1}$	2,994	2,991	31	211
2 $\bar{1}$ 1	2,756	2,760	1	300
21 $\bar{1}$	2,666	2,666	61	122
211	2,428	2,432	35	104
2 $\bar{2}$ 0	2,391	2,390	22	220
2 $\bar{2}$ 1	2,234	2,240	58	131
300	2,140	2,141	12	303
30 $\bar{1}$	2,093	2,093	38	312
3 $\bar{1}$ 1	2,023	2,028	2	401
221	1,973	1,977	52	015
310		1,974		214
31 $\bar{1}$	1,950	1,954	100	223
22 $\bar{2}$	1,919	1,917	4	042
3 $\bar{2}$ 0	1,866	1,867	13	321
311	1,823	1,827	1	205
3 $\bar{2}$ 1	1,807	1,807	3	410
3 $\bar{2}$ 1	1,778	1,779	45	232
320	1,704	1,706	12	125
32 $\bar{1}$		1,705		134
222	1,694	1,696	4	006
322	1,633	1,634	3	051

TABLEAU B-3



$$a_{\text{H}} = 9,546 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{H}} = 10,192 \text{ \AA}$$

$$a = 6,470 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 95^\circ 00'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,435	6,420	100	101
10 $\bar{1}$	4,775	4,773	15	110
110	4,353	4,338	6	012
11 $\bar{1}$	3,834	3,830	4	021
111	3,398	3,397	18	003
200	3,209	3,210	2	202
20 $\bar{1}$	2,992	2,987	28	211
2 $\bar{1}$ 1	2,764	2,756	2	300
21 $\bar{1}$	2,665	2,664	47	122
211	2,431	2,435	28	104
2 $\bar{2}$ 0	2,387	2,386	17	220
2 $\bar{2}$ 1	2,234	2,237	44	131
300	2,140	2,140	10	303
30 $\bar{1}$	2,090	2,091	32	312
3 $\bar{1}$ 1	2,024	2,025	1	401
221 } 310 }	1,975	1,979 } 1,975 }	40	015 214
31 $\bar{1}$	1,950	1,953	72	223
22 $\bar{2}$	1,916	1,915	2	042
3 $\bar{2}$ 0	1,862	1,864	13	321
311	1,824	1,828	1	205
3 $\bar{2}$ 1	1,801	1,804	2	410
3 $\bar{2}$ 1	1,776	1,777	33	232
320 } 32 $\bar{1}$ } 222 }	1,704	1,707 } 1,704 } 1,699 }	9	125 134 006
3 $\bar{2}$ 2	1,630	1,632	3	051

TABLEAU B-4



$$a_{\text{H}} = 9,508 \text{ \AA}$$

$$a = 6,463 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{H}} = 10,235 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 94^\circ 70'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,436	6,416	100	101
10 $\bar{1}$	4,755	4,754	11	110
110	4,349	4,346	4	012
11 $\bar{1}$	3,821	3,820	1	021
111	3,410	3,412	15	003
200	3,207	3,208	1	202
20 $\bar{1}$	2,977	2,978	31	211
2 $\bar{1}$ 1	2,750	2,745	1	300
21 $\bar{1}$	2,659	2,659	37	122
211	2,442	2,443	18	104
2 $\bar{2}$ 0	2,377	2,377	18	220
2 $\bar{2}$ 1	2,228	2,229	75	131
300	2,138	2,138	22	303
30 $\bar{1}$	2,085	2,085	25	312
3 $\bar{1}$ 1	2,018	2,018	1	401
321 } 310 } 31 $\bar{1}$	1,981 1,976 1,950	1,986 1,976 1,950	28 25 60	015 214 223
22 $\bar{2}$	1,910	1,910	2	042
3 $\bar{2}$ 0	1,855	1,858	9	321
311	1,834	1,833	3	205
3 $\bar{1}$ 2	1,795	1,797	2	410
3 $\bar{2}$ 1	1,770	1,772	28	232
320 } 222 } 32 $\bar{1}$	1,707 1,707 1,704	1,710 1,706 1,704	10	125 006 134
3 $\bar{2}$ 2	1,626	1,626	3	051
321 } 400 } 32 $\bar{2}$	1,604 1,604 1,587	1,605 1,604 1,590	2 3	116 404 143
3 $\bar{3}$ 0	1,587	1,584	3	330
4 $\bar{1}$ 1	1,566	1,568	1	502
3 $\bar{3}$ 1	1,538	1,538	2	241
410 } 41 $\bar{1}$	1,519 1,519	1,524 1,520	15	315 324

TABLEAU B-5

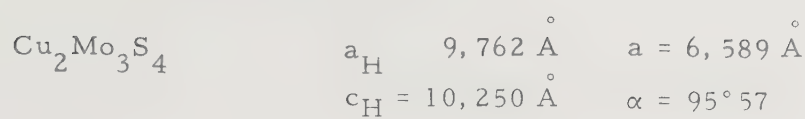


$$\begin{aligned} a_H &= 9,605 \text{ \AA} \\ c_H &= 10,225 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a &= 6,506 \text{ \AA} \\ \alpha &= 95^\circ 07' \end{aligned}$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,501	6,453	100	101
10 $\bar{1}$	4,816	4,802	21	110
110	4,357	4,355	12	012
11 $\bar{1}$	3,853	3,852	4	021
111	3,409	3,408	22	003
20 $\bar{1}$	3,002	3,005	27	211
211	2,781	2,773	2	300
21 $\bar{1}$	2,679	2,678	51	122
211	2,445	2,443	22	104
220	2,401	2,401	20	220
221	2,251	2,250	46	131
300	2,149	2,151	9	303
30 $\bar{1}$	2,102	2,103	31	312
311	2,038	2,038	2	401
221 } 310 }	1,988	1,986 } 1,983 }	46	015 214
31 $\bar{1}$	1,963	1,963	78	223
22 $\bar{2}$	1,926	1,926	3	042
320	1,874	1,876	14	321
311	1,833	1,834	2	205
321	1,813	1,815	3	410
321	1,786	1,788	40	232
320 } 32 $\bar{1}$ }	1,714	1,714 } 1,713 }	9	125 134
222	1,706	1,704	5	006
322	1,640	1,642	3	051
32 $\bar{2}$ } 330 }	1,602	1,602 } 1,601 }	5	143 330
411	1,581	1,582	2	502
410 } 41 $\bar{1}$ }	1,528	1,530 } 1,529 }	15	315 324

TABLEAU B-6



hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,587	6,522	85	101
10 $\bar{1}$	4,901	4,881	22	110
110	4,400	4,382	15	012
11 $\bar{1}$	3,910	3,908	1	021
111	3,424	3,417	15	003
20 $\bar{1}$	3,058	3,050	29	211
$\bar{2}$ 11	2,814	2,818	2	300
21 $\bar{1}$	2,714	2,711	52	122
211 } 2 $\bar{2}$ 0 }	2,443	2,452 } 2,440 }	47	104 220
$\bar{2}$ 21	2,287	2,286	53	131
300	2,175	2,174	6	303
30 $\bar{1}$	2,133	2,132	34	312
$\bar{3}$ 11	2,071	2,070	2	401
310 } 221 } 31 $\bar{1}$ }	1,988	1,999 } 1,992 } 1,986 }	100	214 015 223
22 $\bar{2}$	1,954	1,954	5	042
3 $\bar{2}$ 0	1,905	1,906	22	321
$\bar{3}$ 21 } 311 }	1,845	1,845 } 1,844 }	2	410 205
3 $\bar{2}$ 1	1,815	1,814	47	232
32 $\bar{1}$ } 320 }	1,727	1,730 } 1,725 }	7	134 125
222	1,709	1,708	8	006
$\bar{3}$ 22	1,667	1,668	1	051
3 $\bar{3}$ 0 } 32 $\bar{2}$ }	1,622	1,627 } 1,623 }	7	330 143
$\bar{4}$ 11	1,606	1,606	2	502
3 $\bar{3}$ 1	1,579	1,579	2	241
41 $\bar{1}$ } 410 }	1,546	1,546 } 1,543 }	15	324 315

TABLEAU B-7

 $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{3,33}\text{S}_4$
 $a_{\text{H}} = 9,564 \text{ \AA}$
 $c_{\text{H}} = 10,273 \text{ \AA}$
 $a = 6,497 \text{ \AA}$
 $\alpha = 94^\circ 78$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,482	6,448	100	101
10 $\bar{1}$	4,782	4,782	23	110
110	4,374	4,365	10	012
11 $\bar{1}$	3,837	3,841	5	021
111	3,432	3,424	21	003
200	3,220	3,224	1	202
20 $\bar{1}$	2,994	2,994	37	211
21 $\bar{1}$	2,761	2,761	2	300
21 $\bar{1}$	2,670	2,673	65	122
211	2,455	2,453	33	104
2 $\bar{2}$ 0	2,386	2,391	22	220
2 $\bar{2}$ 1	2,237	2,242	66	131
300	2,148	2,149	11	303
30 $\bar{1}$	2,094	2,097	42	312
31 $\bar{1}$	2,027	2,030	2	401
221	1,996	1,994	44	015
310		1,985		214
31 $\bar{1}$	1,958	1,960	95	223
22 $\bar{2}$	1,922	1,920	4	042
3 $\bar{2}$ 0	1,865	1,868	14	321
311	1,842	1,840	1	205
3 $\bar{2}$ 1	1,803	1,807	2	410
3 $\bar{2}$ 1	1,780	1,782	44	232
320	1,714	1,718	14	125
3 $\bar{2}$ 1		1,712		134
22 $\bar{2}$	1,631	1,712	3	006
322		1,635		051
400	1,613	1,612	2	404
3 $\bar{2}$ 1		1,612		116
3 $\bar{2}$ 2	1,594	1,598	4	143
330		1,594		330
411	1,577	1,576	2	502
410	1,525	1,531	20	315
41 $\bar{1}$		1,527		324

TABLEAU B-8



triclinique

d_{obs}	I/I ₀	d_{obs}	I/I ₀
6,435	100	2,308	15
4,806	18	2,238	33
4,666	11	2,169	24
4,475	9	2,130	14
4,310	7	2,089	23
3,729	5	2,060	18
3,406	23	2,008	54
3,211	3	1,970	34
3,002	24	1,953	31
2,931	13	1,922	48
2,836	2	1,899	11
2,750	21	1,877	6
2,653	38	1,821	24
2,595	15	1,783	22
2,449	30	1,757	4
2,417	20	1,725	5
2,392	12	1,704	8
2,359	4	1,692	7

TABLEAU B-9

Mg_{0,57}Mo_{3,33}S₄ $a_H = 9,490 \text{ \AA}$ $a = 6,510 \text{ \AA}$ $c_H = 10,550 \text{ \AA}$ $\alpha = 93^\circ 58'$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.		
100	6,510	6,483	100	101		
10 $\bar{1}$	4,745	4,745	16	110		
110	4,448	4,439	7	012		
11 $\bar{1}$	3,821	3,829	5	021		
1 $\bar{1}$ 1	3,526	3,517	17	003		
200	3,239	3,242	3	202		
20 $\bar{1}$	2,975	2,980	42	211		
210	2,822	2,825	1	113		
2 $\bar{1}$ 1	2,727	2,739	1	300		
21 $\bar{1}$	2,670	2,677	73	122		
211	2,512	2,511	34	104		
2 $\bar{2}$ 0	2,365	2,372	21	220		
2 $\bar{2}$ 1	2,222	2,228	66	131		
220		2,220		024		
300	2,159	2,161	11	303		
22 $\bar{1}$						
30 $\bar{1}$	2,086	2,092	42	312		
221	2,045	2,044	41	015		
3 $\bar{1}$ 1	2,009	2,017	26	401		
310		2,010		214		
31 $\bar{1}$	1,963	1,967	100	223		
22 $\bar{2}$	1,910	1,914	2	042		
311	1,850	1,877	14	205		
3 $\bar{2}$ 0		1,856		321		
3 $\bar{2}$ 1	1,784	1,793	6	410		
3 $\bar{2}$ 1	1,770	1,775	39	232		
222	1,746	1,758	8	006		
320		1,745		125		
32 $\bar{1}$	1,722	1,725	4	134		
321	1,648	1,649	2	116		
3 $\bar{2}$ 2	1,618	1,624	4	051		
400		1,621		404		
32 $\bar{2}$	1,594	1,598	4	143		
4 $\bar{1}$ 0		1,582				
3 $\bar{3}$ 0						
411	1,575	1,569	1	502		
410	1,546	1,548	2	315		
3 $\bar{3}$ 1	1,530	1,537	18	241		
41 $\bar{1}$		1,534		324		

TABLEAU B-10



$$a_{\text{H}} = 9,545 \text{ \AA}$$

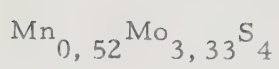
$$a = 6,489 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{H}} = 10,282 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 94^{\circ}68'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,445	6,442	100	101
10 $\bar{1}$	4,775	4,772	22	110
110	4,366	4,365	11	012
11 $\bar{1}$	3,834	3,835	6	021
111	3,427	3,427	27	003
200	3,220	3,221	1	202
20 $\bar{1}$	2,990	2,989	35	211
210	2,780	2,784	2	113
21 $\bar{1}$	2,667	2,670	58	122
211	2,455	2,454	28	104
2 $\bar{2}$ 0	2,382	2,386	19	220
2 $\bar{2}$ 1	2,232	2,238	65	131
220	2,182	2,183	2	024
300 } 22 $\bar{1}$ }	2,144	2,147	8	303
30 $\bar{1}$	2,093	2,094	35	312
3 $\bar{1}$ 1	2,023	2,026	2	401
221 } 310 }	1,992	1,995 } 1,985 }	46	015 214
31 $\bar{1}$	1,957	1,958	90	223
22 $\bar{2}$	1,916	1,917	2	042
3 $\bar{2}$ 0	1,863	1,865	14	321
311	1,841	1,841	1	205
3 $\bar{2}$ 1	1,803	1,804	5	410
3 $\bar{2}$ 1	1,778	1,780	40	232
320 } 222 } 32 $\bar{1}$ }	1,714	1,718 } 1,714 } 1,711 }	16	125 006 134
3 $\bar{2}$ 2	1,631	1,633	3	051
321 } 400 }	1,613	1,613 } 1,611 }	2	116 404
32 $\bar{2}$ } 4 $\bar{1}$ 0 }	1,595	1,596 } 1,591 }	5	143 330
330 } 411 }	1,573	1,574	4	502
410 } 41 $\bar{1}$ }	1,528	1,531 } 1,526 }	17	315 324

TABLEAU B-11



$$a_{\text{H}} = 9,480 \text{ \AA}$$

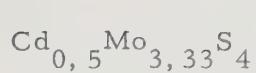
$$c_{\text{H}} = 10,522 \text{ \AA}$$

$$a = 6,500 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 93^\circ 63'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,501	6,472	100	101
10 $\bar{1}$	4,740	4,740	18	110
110	4,431	4,429	11	012
11 $\bar{1}$	3,817	3,824	6	021
111	3,509	3,507	17	003
200	3,232	3,236	1	202
20 $\bar{1}$	2,975	2,976	34	211
210	2,817	2,819	3	113
2 $\bar{1}$ 1	2,731	2,736	1	300
21 $\bar{1}$	2,669	2,673	57	122
211	2,505	2,505	25	104
2 $\bar{2}$ 0	2,365	2,370	17	220
2 $\bar{2}$ 1	2,222	2,225	65	131
220		2,214		024
300	2,152	2,157	8	303
22 $\bar{1}$				
30 $\bar{1}$	2,085	2,089	32	312
221	2,039	2,038	35	015
3 $\bar{1}$ 1	2,005	2,014	23	401
310		2,006		214
31 $\bar{1}$	1,958	1,963	79	223
22 $\bar{2}$	1,904	1,912	1	042
311	1,875	1,872	1	205
3 $\bar{2}$ 0	1,850	1,854	11	321
3 $\bar{2}$ 1	1,787	1,791	3	410
3 $\bar{2}$ 1	1,771	1,773	30	232
222	1,749	1,753	8	006
320		1,742		125
32 $\bar{1}$	1,720	1,721	4	134
321	1,642	1,644	1	116
3 $\bar{2}$ 2	1,618	1,622	2	051
400		1,618		404
32 $\bar{2}$	1,595	1,595	3	143
4 $\bar{1}$ 0				
3 $\bar{3}$ 0	1,573	1,579	3	330
4 $\bar{1}$ 1		1,567		502
410	1,546	1,545	2	315
3 $\bar{3}$ 1	1,528	1,535	14	241
41 $\bar{1}$		1,531		324

TABLEAU B-12



$$a_H = 9,440 \text{ \AA}$$

$$c_H = 10,720 \text{ \AA}$$

$$a = 6,517 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 92^\circ 82'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,520	6,500	100	101
10 $\bar{1}$	4,725	4,720	41	110
110	4,485	4,482	30	012
11 $\bar{1}$	3,817	3,819	19	021
111	3,576	3,573	26	003
20 $\bar{1}$	2,965	2,969	59	211
210	2,849	2,849	8	113
2 $\bar{1}$ 1	2,723	2,725	4	300
21 $\bar{1}$	2,675	2,677	61	122
211	2,547	2,547	14	104
2 $\bar{2}$ 0	2,356	2,360	13	220
220	2,243	2,241	9	024
2 $\bar{2}$ 1	2,219	2,218	67	131
300 } 22 $\bar{1}$ }	2,166	2,167	6	303
30 $\bar{1}$ } 221 }	2,078	2,088 } 2,074 }	73	312 015
310 } 3 $\bar{1}$ 1 }	2,024	2,024 } 2,008 }	39	214 401
31 $\bar{1}$	1,966	1,969	93	223
311	1,902	1,899	3	205
3 $\bar{2}$ 0	1,844	1,847	16	321
222 } 3 $\bar{2}$ 1 }	1,784	1,787 } 1,784 }	12	006 410
3 $\bar{2}$ 1 } 320 }	1,767	1,770 } 1,761 }	37	232 125
32 $\bar{1}$	1,729	1,731	7	134
321	1,673	1,671	3	116
400	1,623	1,625	2	404
3 $\bar{2}$ 2	1,613	1,616	3	051
3 $\bar{2}$ 2 } 4 $\bar{1}$ 0 }	1,595	1,596	3	143
3 $\bar{3}$ 0 } 411 }	1,573	1,573 } 1,564 }	5	330 502
410	1,558	1,558	1	315
41 $\bar{1}$	1,535	1,537	19	324

TABLEAU B-13



$a = 6,577 \text{ \AA}$

$b = 6,527 \text{ \AA}$

$c = 6,475 \text{ \AA}$

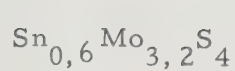
$\alpha = 94^\circ 64'$

$\beta = 90^\circ 60'$

$\gamma = 98^\circ$

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
100 } 001 } 010 } 1 $\bar{1}$ 0 } 011 } $\bar{1}$ 01 } 101 } 011 } 110 } 11 $\bar{1}$ } 111 } 020 } $\bar{1}$ 20 } 0 $\bar{1}$ 2 } $\bar{2}$ 01 } 201 } 102 } $\bar{2}$ 11 } 1 $\bar{1}$ 2 } $\bar{1}$ 21 } 12 $\bar{1}$ } 211 } 112 } $\bar{2}$ 20 } 121 } 0 $\bar{2}$ 2 } $\bar{2}$ 02 } 1 $\bar{2}$ 2 } $\bar{2}$ 21 } 202 } 2 $\bar{1}$ 2 } 022 } 21 $\bar{2}$ } 003 } $\bar{3}$ 10 } $\bar{1}$ 22 } 030 } 220 } 0 $\bar{1}$ 3 } 031 }	6,492 4,939 4,766 4,646 4,533 4,380 4,303 3,692 3,463 3,220 3,058 2,986 2,930 2,870 2,760 2,687 2,592 2,485 2,452 2,382 2,318 2,300 2,265 2,233 2,201 2,151 2,151 2,144 2,090	6,511 } 6,453 } 6,442 } 4,939 } 4,761 } 4,635 } 4,533 } 4,380 } 4,288 } 3,692 } 3,461 } 3,220 } 3,063 } 2,986 } 2,933 } 2,881 } 2,866 } 2,763 } 2,761 } 2,696 } 2,596 } 2,495 } 2,485 } 2,480 } 2,451 } 2,380 } 2,318 } 2,301 } 2,271 } 2,266 } 2,251 } 2,190 } 2,153 } 2,151 } 2,150 } 2,149 } 2,147 } 2,144 } 2,093 } 2,090 }	100 6 10 8 6 2 7 4 29 4 5 12 19 1 22 38 17 17 34 7 9 13 13 8 1 45 35 18

TABLEAU B-14



$$a_{\text{H}} = 9,19 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{H}} = 11,34 \text{ \AA}$$

$$a = 6,52 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 89^\circ 73'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,529	6,515	100	101
110	4,617	4,617	84	012
10 $\bar{1}$		4,596		110
111	3,766	3,779	36	003
11 $\bar{1}$		3,755		021
210	2,905	2,919	88	113
20 $\bar{1}$		2,908		211
211	2,653	2,670	82	104
21 $\bar{1}$		2,657		122
$\bar{2}$ 11	2,299	2,653	12	300
220		2,308		024
2 $\bar{2}$ 0	2,180	2,298	64	220
221		2,180		015
22 $\bar{1}$	2,166	2,171	83	303
300		2,167		131
$\bar{2}$ 21	2,058	2,063	83	214
310		2,057		312
30 $\bar{1}$	1,963	1,970	99	205
311		1,963		223
31 $\bar{1}$	1,888	1,960	16	401
$\bar{3}$ 11		1,889		006
222	1,800	1,877	17	042
22 $\bar{2}$		1,810		125
320	1,735	1,803	38	321
30 $\bar{2}$		1,747		116
321	1,626	1,741	2	134
32 $\bar{1}$		1,738		232
3 $\bar{2}$ 1	1,585	1,737	12	410
$\bar{3}$ 21		1,628		404
400	1,575	1,587	6	107
322		1,582		315
410	1,533	1,578	26	143
32 $\bar{2}$		1,576		051
4 $\bar{1}$ 0	1,533	1,539	26	036
$\bar{3}$ 22		1,535		324
330	1,533	1,532	26	502
41 $\bar{1}$		1,532		330
$\bar{4}$ 11		1,532		
30 $\bar{3}$				

TABLEAU B-15

 $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_{3,2}\text{S}_4$
 $a_{\text{H}} = 9,20 \text{ \AA}$
 $c_{\text{H}} = 11,43 \text{ \AA}$
 $a = 6,54 \text{ \AA}$
 $\alpha = 89^\circ 47'$

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,549	6,536	47	101
110 } 10 $\bar{1}$ }	4,622	4,643 } 4,601 }	100	012 110
111	3,805	3,808	31	003
11 $\bar{1}$	3,769	3,762	34	021
200	3,268	3,268	5	202
210	2,931	2,933	41	113
20 $\bar{1}$	2,917	2,913	95	211
211	2,690	2,689	5	104
21 $\bar{1}$ } 2 $\bar{1}$ 1 }	2,664	2,664 } 2,656 }	68	122 300
220	2,321	2,321	18	024
22 $\bar{0}$	2,298	2,300	3	220
221	2,196	2,196	63	015
22 $\bar{1}$ } 300 }	2,170	2,178 } 2,170 }	73	303 131
221				214
310 } 30 $\bar{1}$ }	2,068	2,072 } 2,061 }	71	312
311	1,982	1,982	7	205
31 $\bar{1}$ } 3 $\bar{1}$ 1 }	1,968	1,969 } 1,962 }	89	223 401
222	1,906	1,904	17	006
30 $\bar{2}$	1,804	1,805	28	321
321	1,759	1,759	4	116
32 $\bar{1}$	1,749	1,748	13	134
3 $\bar{2}$ 1	1,742	1,741	27	232
321	1,739	1,739	30	410
400	1,634	1,634	4	404
322	1,599	1,599	6	107
410	1,589	1,589	2	315
32 $\bar{2}$ } 41 $\bar{0}$ }	1,580	1,581 } 1,578 }	11	143 051
322				324
41 $\bar{1}$ } 4 $\bar{1}$ 1 }	1,538	1,539 } 1,535 }	35	502
30 $\bar{3}$		1,533 }		330
331		1,510 }		027
33 $\bar{1}$	1,501	1,501	2	045

TABLEAU B-16



$$a_{\text{H}} = 9,32 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

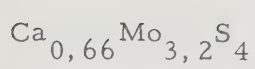
$$c_{\text{H}} = 10,83 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

$$a = 6,48 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

$$\alpha = 91^{\circ}95'$$

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,501	6,470	100	101
10 $\bar{1}$	4,661	4,658	39	110
110	4,493	4,496	27	012
11 $\bar{1}$	3,776	3,780	22	021
111	3,613	3,610	29	003
20 $\bar{1}$	2,936	2,935	73	211
210	2,851	2,853	11	113
2 $\bar{1}$ 1	2,690	2,689	7	300
21 $\bar{1}$	2,655	2,657	60	122
211	2,565	2,567	15	104
2 $\bar{2}$ 0	2,327	2,329	8	220
220	2,246	2,248	8	024
2 $\bar{2}$ 1	2,190	2,191	70	131
300	} 2,159	2,157	6	303
22 $\bar{1}$				
221	2,092	2,092	53	015
30 $\bar{1}$	2,067	2,068	41	312
310	2,023	2,024	45	214
31 $\bar{1}$	1,957	1,957	87	223
311	1,906	1,908	3	205
3 $\bar{2}$ 0	1,823	1,824	20	321
222	1,804	1,805	8	006
320	} 1,760	1,766	} 15	125
3 $\bar{2}$ 1		1,760		410
3 $\bar{2}$ 1	1,751	1,751	33	232
32 $\bar{1}$	1,724	1,725	9	134
321	1,681	1,683	4	116
400	1,617	1,617	1	404
3 $\bar{2}$ 2	1,595	1,596	2	051
32 $\bar{2}$	} 1,582	1,580	3	143
410				
41 $\bar{1}$	} 1,527	1,528	} 21	324
322		1,519		107

TABLEAU B-17



$$a_{\text{H}} = 9,17 \text{ \AA}$$

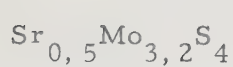
$$c_{\text{II}} = 11,30 \text{ \AA}$$

$$a = 6,50 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 89^\circ 77'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,539	6,497	100	101
110 } 101 } 111 } 111̄ }	4,613 3,779	4,604 3,767 3,746	22 10	012 110 003 021
200	3,255	3,249	1	202
210 } 201̄ }	2,904	2,910 2,901	32	113 211
211 } 211̄ } 211̄ }	2,655	2,661 2,650 2,647	55	104 122 300
220	2,304	2,301	8	024
220	2,292	2,292	12	220
221	2,178	2,174	33	015
300 } 221̄ } 221̄ }	2,163	2,166 2,162	43	303 131
310	2,057	2,057	39	214
301̄	2,052	2,052	26	312
311 } 311̄ } 311̄ }	1,958	1,964 1,958 1,955	68	205 223 401
222	1,886	1,883	13	006
320	1,806	1,805	5	125
320	1,798	1,799	9	321
321 } 321̄ } 321̄ }	1,734	1,742 1,737 1,734	23	116 134 232
321̄		1,733		410
400	1,624	1,624	1	404
322	1,582	1,582	2	107
410	1,578	1,577	5	315
322̄ } 410̄ } 322̄ }	1,572	1,574 1,573	9	143 051
330 } 411̄ } 411̄ }	1,532	1,534 1,531 1,529	12	036 324 502
330̄		1,528		330

TABLEAU B-18



$$a_{\text{H}} = 9,23 \text{ \AA}$$

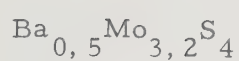
$$c_{\text{H}} = 11,47 \text{ \AA}$$

$$a = 6,56 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 89^\circ 44'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6, 597	6, 578	100	101
110	4, 651	4, 660	33	012
10 $\bar{1}$		4, 615		110
111	3, 824	3, 823	11	003
11 $\bar{1}$	3, 776	3, 774	9	021
210	2, 946	2, 944	12	113
20 $\bar{1}$	2, 923	2, 921	34	211
211	2, 670	2, 699	41	104
21 $\bar{1}$		2, 673		122
2 $\bar{1}$ 1		2, 665		300
220	2, 330	2, 330	4	024
2 $\bar{2}$ 0	2, 308	2, 308	6	220
221	2, 211	2, 205	28	015
300	2, 179	2, 186	36	303
22 $\bar{1}$		2, 177		131
2 $\bar{2}$ 1				
310	2, 077	2, 080	33	214
30 $\bar{1}$		2, 068		312
311	1, 975	1, 989	56	205
31 $\bar{1}$		1, 975		223
3 $\bar{1}$ 1		1, 969		401
222	1, 914	1, 912	11	006
320	1, 827	1, 827	1	125
3 $\bar{2}$ 0	1, 810	1, 811	9	321
321	1, 763	1, 766	2	116
32 $\bar{1}$		1, 754		134
3 $\bar{2}$ 1	1, 747	1, 747	19	232
3 $\bar{2}$ 1		1, 744		410
400	1, 640	1, 639	1	404
322	1, 605	1, 605	2	107
410	1, 594	1, 594	3	315
32 $\bar{2}$	1, 586	1, 587	3	143
41 $\bar{0}$		1, 583		051
3 $\bar{2}$ 2				
330	1, 545	1, 553	12	036
411		1, 545		324
41 $\bar{1}$				
4 $\bar{1}$ 1		1, 540		502
3 $\bar{3}$ 0		1, 538		330

TABLEAU B-19



$$a_{\text{H}} = 9,31 \text{ \AA}$$

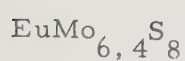
$$c_{\text{H}} = 11,70 \text{ \AA}$$

$$a = 6,64 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 89^\circ$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,647	6,639	100	101
110	4,735	4,735	68	012
10 $\bar{1}$	4,670	4,655	56	110
111	3,900	3,900	16	003
11 $\bar{1}$	3,811	3,811	21	021
200	3,319	3,319	1	202
210	2,986	2,989	20	113
20 $\bar{1}$	2,949	2,949	70	211
211	2,750	2,750	5	104
21 $\bar{1}$	2,698	2,703	57	122
2 $\bar{1}$ 1		2,687		300
220	2,368	2,367	10	024
2 $\bar{2}$ 0	2,323	2,327	7	220
221	2,246	2,247	49	015
300	2,216	2,213	15	303
22 $\bar{1}$				
2 $\bar{2}$ 1	2,193	2,196	57	131
310	2,111	2,110	50	214
30 $\bar{1}$	2,089	2,089	35	312
311	1,998	2,023	96	205
31 $\bar{1}$		1,999		223
3 $\bar{1}$ 1		1,986		401
222	1,950	1,950	18	006
320	1,857	1,856	1	125
3 $\bar{2}$ 0	1,824	1,827	20	321
321	1,798	1,798	1	116
32 $\bar{1}$	1,774	1,776	16	134
3 $\bar{2}$ 1	1,763	1,763	29	232
3 $\bar{2}$ 1		1,759		410
400	1,658	1,660	1	404
322	1,637	1,637	6	107
410	1,616	1,617	4	315
32 $\bar{2}$	1,601	1,604	6	143
4 $\bar{1}$ 0		1,597		051
3 $\bar{2}$ 2				
41 $\bar{1}$	1,561	1,563	27	324
4 $\bar{1}$ 1		1,554		502
3 $\bar{3}$ 0		1,552		330
420	1,494	1,495	17	226

TABLEAU B-20



$$a_H = 9,18 \text{ \AA}$$

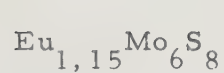
$$a = 6,53 \text{ \AA}$$

$$c_H = 11,45 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 89^\circ 30'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,558	6,530	100	101
101	4,646	4,645	67	012
10 $\bar{1}$	4,598	4,590	53	110
111	3,820	3,816	26	003
11 $\bar{1}$	3,757	3,755	25	021
210	2,930	2,934	38	113
20 $\bar{1}$	2,906	2,906	68	211
211	2,687	2,693	17	104
21 $\bar{1}$	2,660	2,660	62	122
2 $\bar{1}$ 1		2,650		300
220	2,324	2,322	14	024
2 $\bar{2}$ 0	2,295	2,295	12	220
221	2,201	2,200	47	015
300	2,165	2,176	59	033
2 $\bar{2}$ 1		2,165		131
310	2,072	2,072	56	214
30 $\bar{1}$	2,061	2,057	38	312
311	1,966	1,984	84	205
31 $\bar{1}$		1,966		223
3 $\bar{1}$ 1		1,958		401
222	1,908	1,908	20	006
3 $\bar{2}$ 0	1,820	1,821	3	125
321	1,800	1,801	18	321
32 $\bar{1}$	1,736	1,746	28	134
3 $\bar{2}$ 1		1,737		232
3 $\bar{2}$ 1		1,734		410
410	1,587	1,588	4	315

TABLEAU B-21



$$a_{\text{H}} = 9,17 \text{ \AA}$$

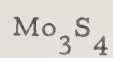
$$c_{\text{H}} = 11,54 \text{ \AA}$$

$$a = 6,54 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 88^\circ 96'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,558	6,542	100	101
110	4,675	4,667	69	012
10 $\bar{1}$	4,594	4,585	48	110
111	3,850	3,846	27	003
11 $\bar{1}$	3,757	3,754	27	021
210	2,944	2,946	28	113
20 $\bar{1}$	2,908	2,904	70	211
211	2,707	2,711	14	104
21 $\bar{1}$	} 2,664	2,662	} 63	122
2 $\bar{1}$ 1		2,647		300
220	2,335	2,333	14	024
2 $\bar{2}$ 0	2,292	2,292	11	220
221	2,216	2,216	55	015
300	2,180	2,180	20	033
2 $\bar{2}$ 1	2,163	2,163	69	131
310	2,080	2,079	62	214
30 $\bar{1}$	2,057	2,057	38	312
311	1,995	1,995	3	205
31 $\bar{1}$	} 1,969	1,969	} 96	223
3 $\bar{1}$ 1		1,956		401
222	1,922	1,923	20	006
320	1,799	1,799	20	321
321	1,771	1,773	3	116
32 $\bar{1}$	1,749	1,750	20	134
3 $\bar{2}$ 1	} 1,736	1,737	} 28	232
321		1,732		410
400	1,632	1,635	3	404

TABLEAU B-22



$$a_H = 9,20 \text{ \AA}$$

$$c_H = 10,88 \text{ \AA}$$

$$a = 6,432 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91^\circ 34'$$

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	hkl hex.
100	6,463	6,438	100	101
10 $\bar{1}$	4,613	4,600	6	110
11 $\bar{1}$	3,743	3,741	5	021
111	3,633	3,627	16	003
200	3,218	3,214	4	202
2 $\bar{1}$ 0	2,904	2,902	43	211
2 $\bar{1}$ 1 } 2 $\bar{1}\bar{1}$ }	2,634	2,656 } 2,635 }	92	300
211	2,578	2,574	39	122
20 $\bar{2}$	2,300	2,300	39	104
220	2,246	2,246	22	220
2 $\bar{2}$ 1	2,164	2,165	2	024
300	2,143	2,143	63	131
221	2,101	2,099	16	033
30 $\bar{1}$	2,047	2,047	34	015
310	2,020	2,018	39	312
3 $\bar{1}$ 1 } 31 $\bar{1}$ }	1,942	1,959 } 1,942 }	27	214
22 $\bar{2}$	1,870	1,870	100	401
222	1,813	1,813	1	223
3 $\bar{2}$ 0	1,803	1,803	11	042
302	1,765	1,764	17	006
3 $\bar{2}$ 1	1,732	1,733	13	321
32 $\bar{1}$	1,717	1,715	36	125
321	1,687	1,687	6	232
			4	134
				116

TABLEAU B-23

Facteurs de structure observés et calculés

de Mo_3S_4

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
0	0	0	323	297	0	0	-8	130	119	0	1	-7	-163	-168
0	0	7	134	107	0	0	-8	544	563	0	1	-8	567	560
0	0	4	-534	-514	0	0	7	-753	-778	1	0	8	-231	-216
0	0	3	736	644	0	0	5	240	246	1	0	5	327	315
0	0	2	-552	-472	0	0	4	25	1	1	0	4	-243	-253
0	0	1	257	21	0	0	3	683	664	1	0	3	-406	-394
0	0	-1	-227	-231	0	0	2	-751	-714	1	0	2	162	139
0	0	-2	742	707	0	0	1	-259	-242	1	0	1	579	532
0	0	-3	-432	-398	0	0	-1	122	120	1	0	-2	-719	-762
0	0	-4	247	232	0	0	-2	131	109	1	0	-3	449	460
0	0	-5	-577	-500	0	0	-3	-179	-175	1	0	-7	-457	-428
0	0	-6	157	137	0	0	-4	-497	-502	1	0	-8	542	545
0	0	-7	207	236	0	0	-5	960	927	1	7	8	-202	-199
0	7	0	-134	-174	0	0	-6	-228	-230	1	7	7	287	299
0	7	7	-159	-162	0	0	-7	117	68	1	7	6	-616	-526
0	7	5	359	361	0	0	-8	-470	-460	1	7	5	422	434
0	7	5	-438	-396	0	0	8	-260	-274	1	7	4	118	132
0	7	4	413	402	0	0	7	304	306	1	7	3	-118	-86
0	7	3	-570	-549	0	0	6	445	447	1	7	2	403	402
0	7	2	404	371	0	0	5	341	351	1	7	1	-850	-849
0	7	1	208	139	0	0	4	-1125	-1123	1	7	-1	-384	-404
0	7	-2	-605	-552	0	0	3	1119	1040	1	7	-2	445	475
0	7	-3	257	262	0	0	0	-772	-717	1	7	-4	-259	-251
0	7	-4	320	316	0	0	-1	-798	-770	1	7	-5	113	133
0	7	-5	-153	-131	0	0	-2	929	916	1	7	-8	-310	-222
0	7	-6	372	376	0	0	-4	714	728	1	6	8	287	296
0	5	6	-325	-325	0	0	-5	-1320	-1351	1	6	6	576	602
0	5	5	-335	-331	0	0	-6	205	213	1	6	5	-137	-150
0	5	4	476	456	0	0	-8	289	267	1	6	4	-428	-439
0	5	3	420	348	0	0	7	-452	-455	1	6	3	-139	-141
0	5	2	-207	-135	0	0	6	109	103	1	6	2	-89	-62
0	5	1	-547	-494	0	0	5	-807	-826	1	6	1	781	764
0	5	0	-751	-730	0	0	4	1450	1459	1	6	-1	-369	-384
0	5	-1	1279	1293	0	0	3	-921	-941	1	6	-3	435	449
0	5	-2	-212	-206	0	0	2	308	298	1	6	-5	-219	-215
0	5	-3	144	141	0	0	1	102	87	1	6	-6	-599	-616
0	5	-4	-401	-400	0	0	0	-302	-265	1	6	-7	645	655
0	5	-5	-157	-156	0	0	-1	980	928	1	5	8	337	366
0	5	-6	640	657	0	0	-2	-863	-846	1	5	7	-277	-294
0	5	-7	-506	-500	0	0	-3	-98	-90	1	5	6	-494	-494
0	5	-8	253	215	0	0	-4	-270	-271	1	5	4	196	193
0	5	-8	-504	-492	0	0	-5	220	225	1	5	3	981	977
0	5	7	353	329	0	0	-6	513	525	1	5	2	-1100	-1084
0	5	5	300	294	0	0	-8	-553	-551	1	5	1	213	212
0	5	4	-455	-457	0	1	7	437	443	1	5	-1	157	152
0	5	3	-472	-461	0	1	6	-228	-226	1	5	-2	325	345
0	5	2	671	529	0	1	4	-140	-143	1	5	-3	-1128	-1150
0	5	1	-313	-262	0	1	3	444	453	1	5	-4	630	650
0	5	0	1057	967	0	1	2	-84	-53	1	5	-5	-205	-196
0	5	-1	-874	-853	0	1	1	84	43	1	5	-6	623	646
0	5	-2	211	197	0	1	0	-1235	-1172	1	5	-7	-148	-142
0	5	-3	-264	-270	0	1	-1	214	211	1	5	-8	-373	-389
0	5	-4	37	97	0	1	-3	1053	1096	1	4	8	-167	-173
0	5	-5	345	363	0	1	-4	-303	-296	1	4	7	127	204
0	5	-6	-517	-544	0	1	-5	-520	-523	1	4	6	480	492
0	5	-7	144	156	0	1	-6	190	185	1	4	5	-529	-508

H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC
1	4	4	565	566	1	-2	5	126	118	1	-6	-6	-144	-168
1	4	3	-691	-694	1	-2	4	-196	-186	1	-6	-7	-341	-339
1	4	2	648	652	1	-2		416	418	1	-6	-8	-206	-210
1	4	1	-431	-432	1	-2	2	-407	-401	1	-7	7	455	450
1	4	-1	217	218	1	-2	-2	-155	-137	1	-7	5	353	347
1	4	-2	-384	-379	1	-2	-3	108	109	1	-7	4	-1024	-1016
1	4	-3	819	841	1	-2	-4	-552	-585	1	-7	3	235	239
1	4	-4	-149	-146	1	-2	-5	-121	-123	1	-7	2	389	378
1	4	-5	-152	-166	1	-2	-6	330	361	1	-7	-2	344	330
1	4	-6	-343	-358	1	-2	-8	348	367	1	-7	-3	463	461
1	4	-8	245	258	1	-3	8	-277	-272	1	-7	-4	-475	-465
1	3	8	-196	-207	1	-3	7	168	171	1	-7	-5	-240	-229
1	3	6	-468	-482	1	-3	5	476	484	1	-7	-8	487	521
1	3	5	374	374	1	-3	4	-652	-658	1	-8	7	-224	-200
1	3	4	183	181	1	-3	3	92	51	1	-8	6	-243	-239
1	3	3	-331	-338	1	-3	2	619	606	1	-8	5	384	378
1	3	2	-340	-347	1	-3	-2	575	574	1	-8	3	-123	-133
1	3	1	174	158	1	-3	-3	185	176	1	-8	2	139	139
1	3	-1	1042	1111	1	-3	-4	484	497	1	-8	-2	235	211
1	3	-2	-1451	-1498	1	-3	-5	198	228	1	-8	-3	-313	-290
1	3	-4	-101	-51	1	-3	-6	-939	-1005	1	-8	-4	126	125
1	3	-5	456	462	1	-3	-7	518	569	1	-8	-5	331	320
1	3	-6	341	353	1	-4	8	843	806	1	-8	-6	-143	-142
1	3	-7	-829	-867	1	-4	7	-348	-351	1	-8	-7	152	170
1	3	-8	553	564	1	-4	5	-356	-374	1	-8	-8	-458	-442
1	2	8	-445	-418	1	-4	4	350	346	2	8	7	-343	-357
1	2	7	636	636	1	-4	3	729	710	2	8	6	-187	-168
1	2	5	-80	-42	1	-4	2	-1022	-1000	2	8	5	-161	-139
1	2	4	-641	-636	1	-4	-3	-375	-375	2	8	4	340	320
1	2	3	477	483	1	-4	-4	-367	-370	2	8	3	526	488
1	2	2	1268	1279	1	-4	-5	175	177	2	8	2	-357	-324
1	2	1	-1054	-1094	1	-4	-6	187	171	2	8	-3	-223	-229
1	2	-1	-1427	-1519	1	-4	-8	-245	-265	2	8	-4	-243	-266
1	2	-2	1528	1579	1	-5	8	-438	-431	2	8	-5	558	597
1	2	-3	-122	0	1	-5	7	360	372	2	8	-8	-343	-388
1	2	-6	-479	-485	1	-5	6	143	134	2	7	8	-245	-262
1	2	-7	620	660	1	-5	5	-363	-365	2	7	7	183	164
1	2	-8	-254	-253	1	-5	4	-225	-227	2	7	6	361	374
1	1	1	825	853	1	-5	2	224	218	2	7	4	-454	-445
1	1	-1	258	278	1	-5	-3	-451	-447	2	7	2	-298	-296
1	1	-2	148	125	1	-5	-4	791	811	2	7	-2	179	190
1	1	-3	-325	-323	1	-5	-5	-709	-738	2	7	-3	-274	-270
1	1	-4	-246	-232	1	-5	-6	465	486	2	7	-4	744	768
1	1	-5	553	564	1	-5	-7	-220	-250	2	7	-5	-750	-775
1	1	-6	-494	-500	1	-5	-8	241	220	2	7	-6	179	132
1	1	-7	129	126	1	-6	8	-223	-223	2	7	-7	-227	-246
1	1	-8	-206	-233	1	-6	7	-398	-387	2	7	-8	266	265
1	-1	8	-668	-597	1	-6	6	196	193	2	6	7	-303	-295
1	-1	7	-370	-356	1	-6	5	-138	-130	2	6	6	217	223
1	-1	6	571	550	1	-6	4	931	933	2	6	5	-448	-464
1	-1	4	1293	1260	1	-6	3	-642	-637	2	6	4	696	695
1	-1	3	-2122	-2115	1	-6	2	96	89	2	6	3	-570	-575
1	-1	2	466	497	1	-6	-2	-545	-526	2	6	2	304	302
1	-2	8	314	291	1	-6	-3	151	134	2	6	-2	-370	-401
1	-2	7	359	355	1	-6	-4	-290	-300	2	6	-3	-246	-249
1	-2	6	-671	-657	1	-6	-5	762	765	2	6	-4	-136	-135

I	K	L	F _I	F _L	I	K	L	F _I	F _L	I	K	L	F _I	F _L
2	-5		417	442	2	-5	5	-273	-265	2	-7	4	205	180
2	-6		156	147	2	-6	4	-472	-461	2	-7	3	-27	-45
2	-8		-279	-256	2	-7	2	-211	-214	2	-7	-4	-136	-135
2	8		-137	-116	2	-4	5	-212	-210	2	-7	-4	347	349
2	7		344	344	2	-1	7	-145	-141	2	-7	-5	313	314
2	5		132	122	2	-5	3	-241	-243	2	-7	-7	-249	-312
2	4		-521	-524	2	-2	5	535	512	2	-2	8	-360	-346
2	3		255	254	2	-3	4	235	240	2	-2	7	517	486
2	2		550	555	2	-3	-3	-425	-434	2	-2	5	-240	-233
2	-2		158	172	2	-3	-4	377	377	2	-2	3	195	146
2	-2		1052	1045	2	-3	-5	-448	-456	2	-2	-4	197	195
2	-4		-524	-532	2	-3	-6	688	744	2	-2	-5	-610	-525
2	-5		-192	-211	2	-3	-7	-643	-638	2	-2	-6	421	452
2	-7		-112	-110	2	-4	8	-264	-253	2	-2	-7	-250	-235
2	-8		234	240	2	-4	7	425	435	3	2	7	269	273
2	7		112	142	2	-4	5	269	243	3	2	6	233	225
2	5		-655	-675	2	-4	5	-615	-627	3	2	5	-360	-339
2	5		734	714	2	-4	4	152	164	3	2	4	349	329
2	4		-141	-141	2	-4	3	-1132	-1125	3	2	3	-617	-596
2	3		-357	-391	2	-4	3	1263	1263	3	2	-3	613	675
2	-2		331	331	2	-4	-4	-735	-737	3	2	-4	-213	-185
2	-3		-537	-532	2	-4	-5	-262	-277	3	2	-5	-355	-355
2	-4		-152	-155	2	-4	-6	-121	-127	3	7	8	178	155
2	-5		362	334	2	-4	-7	415	442	3	7	6	-420	-416
2	-8		-313	-327	2	-4	-8	295	325	3	7	5	183	172
2	8		672	656	2	-5	8	130	99	3	7	4	313	312
2	7		-450	-451	2	-5	7	-142	-130	3	7	-4	-162	-215
2	6		171	199	2	-5	6	-661	-672	3	7	-5	346	356
2	5		-617	-623	2	-5	5	579	590	3	7	-6	198	190
2	4		254	254	2	-5	4	146	153	3	7	-7	-321	-294
2	3		624	591	2	-5	3	429	420	3	6	7	296	301
2	2		-256	-244	2	-5	-3	-112	-147	3	6	6	-302	-317
2	-2		112	132	2	-5	-4	136	85	3	6	5	192	218
2	-3		161	152	2	-5	-5	351	360	3	6	4	-401	-385
2	-4		-114	-111	2	-5	-6	135	121	3	6	3	477	496
2	-5		-153	-156	2	-5	-7	-279	-292	3	6	-3	-176	-157
2	-7		614	623	2	-5	8	278	259	3	6	-4	227	238
2	-8		-456	-452	2	-6	7	287	261	3	6	-6	-424	-455
2	2		-1432	-1457	2	-6	4	-319	-326	3	6	-7	443	440
2	-2		-252	-279	2	-6	3	417	403	3	5	8	260	225
2	-2		-622	-622	2	-6	-3	-356	-365	3	5	7	-547	-562
2	-4		1562	1535	2	-6	-5	-145	-127	3	5	6	529	557
2	-5		-755	-701	2	-6	-6	-439	-466	3	5	5	108	100
2	-7		-574	-573	2	-6	-7	658	628	3	5	3	-122	-124
2	-8		275	252	2	-6	-8	-246	-247	3	5	-4	177	164
2	8		258	274	2	-7	8	254	230	3	5	-5	356	321
2	7		-832	-857	2	-7	7	-643	-645	3	5	-6	-578	-521
2	6		935	994	2	-7	6	331	315	3	4	7	462	475

J	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	FA	FC
3	4	5	-584	-613	3	-7	-5	355	366	4	-6	7	156	158
3	4	4	-255	-250	3	-7	-7	153	139	4	-6	6	-443	-464
3	4	3	734	736	3	-7	-8	-220	-196	4	-6	5	140	117
3	4	-3	-391	-399	3	-8	5	570	585	4	-6	-5	204	196
3	4	-4	237	250	3	-8	4	-440	-442	4	-6	-6	179	190
3	4	-5	-868	-884	3	-8	-4	376	347	4	-7	8	-256	-252
3	4	-6	1005	1005	3	-8	-6	-326	-326	4	-7	6	341	346
3	4	-7	-141	-138	4	8	6	-154	-186	4	-7	-5	-257	-266
3	3	3	-1095	-1084	4	8	5	405	397	4	-7	-6	-246	-230
3	3	-3	401	404	4	8	4	-241	-269	4	-7	-7	108	126
3	3	-4	-96	-54	4	8	-4	209	174	4	-7	-8	-201	-195
3	3	-5	401	405	4	7	8	397	398	4	-8	7	-445	-428
3	3	-6	-312	-323	4	7	7	-261	-290	4	-8	6	198	175
3	3	-7	-283	-275	4	7	6	404	413	4	-8	5	-510	-504
3	-3	7	563	570	4	7	5	-616	-624	4	-8	-5	126	143
3	-3	6	-228	-224	4	7	-4	-269	-272	4	-8	-6	450	436
3	-3	5	325	318	4	7	-7	480	529	5	8	5	-308	-311
3	-3	4	-952	-967	4	7	-8	-395	-387	5	8	-5	-523	-554
3	-4	8	-299	-288	4	6	7	-224	-249	5	8	-6	417	452
3	-4	7	-301	-306	4	6	5	482	485	5	7	6	163	190
3	-4	5	392	396	4	6	-4	492	509	5	7	-5	270	285
3	-4	-4	735	750	4	6	-5	-301	-309	5	7	-6	-476	-480
3	-4	-5	401	412	4	6	-6	312	331	5	6	8	351	385
3	-4	-6	-224	-237	4	6	-7	-613	-619	5	6	7	275	284
3	-4	-8	-520	-555	4	5	7	287	286	5	6	6	-329	-348
3	-5	8	403	368	4	5	6	-299	-318	5	6	-5	294	283
3	-5	7	-254	-258	4	5	5	-396	-409	5	6	-6	152	174
3	-5	6	846	862	4	5	4	584	584	5	5	5	388	402
3	-5	5	-740	-749	4	5	-4	-670	-694	5	5	-6	-193	-165
3	-5	4	-123	-103	4	5	-6	241	236	5	5	-8	-214	-226
3	-5	-4	-300	-304	4	5	-7	214	207	5	-5	8	318	312
3	-5	-5	-453	-472	4	4	4	-209	-208	5	-5	7	-265	-238
3	-5	-7	333	337	4	4	-4	374	364	5	-5	6	-341	-356
3	-5	-8	-151	-116	4	4	-6	-471	-479	5	-6	7	-259	-246
3	-6	8	-297	-308	4	4	-7	-237	-245	5	-6	6	611	622
3	-6	6	-168	-172	4	4	-8	458	464	5	-6	-8	316	318
3	-6	5	328	325	4	-4	8	-272	-236	5	-7	7	415	386
3	-6	4	-138	-136	4	-4	7	441	447	5	-7	6	-473	-473
3	-6	-4	253	241	4	-4	6	-336	-331	5	-7	-6	451	458
3	-6	-5	-237	-212	4	-4	5	-168	-175	5	-7	-7	-198	-220
3	-6	-6	470	480	4	-5	8	-266	-259	5	-8	-6	-495	-488
3	-6	-7	-453	-466	4	-5	6	219	232	6	8	-6	-276	-295
3	-6	-8	236	234	4	-5	5	132	111	6	7	6	-258	-257
3	-7	7	132	136	4	-5	-5	609	620	6	7	-7	266	263
3	-7	6	-371	-375	4	-5	-6	-790	-834	6	6	6	474	488
3	-7	5	-221	-205	4	-5	-7	103	95	6	6	-7	161	202
3	-7	4	633	649	4	-5	-8	282	300	6	-7	-7	235	239
3	-7	-4	-766	-751	4	-6	8	359	332	0	0	0	0	0

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. Rüdorff - *Chimia* 19, 489 (1965)
- (2) A. W. Espelund - *Acta Chem. Scand.* 21, 3, 839 (1967)
- (3) M. Sergent et J. Prigent - *C. R. Acad. Sci.* 261, 5135 (1965)
- (4) R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent - *J. Solid State Chem.* 3, 515 (1971)
- (5) C. L. Mac Cabbe - *J. Metals* 7, 61 (1955)
- (6) N. Morimoto et G. Kullerud - *Carn. Inst. of Washington*, 1, 143 (1961)
- (7) F. Jellinek - *Nature*, 192, 1065 (1961)
- (8) R. De Jonge, T. J. A. Popma, G. A. Wiegers et F. Jellinek - *J. Solid State Chem.* 2, 188 (1970)
- (9) D. L. Kepert - *The early Transition Metals*, Acad. Press, London and New-York (1972)
- (10) H. Schäfer - *Chemical Transport Reactions*, Acad. Press (New-York) (1964)
- (11) P. Gibart et G. Collin - *Croissance de composés minéraux mono-cristallins*, Séminaires de l'état solide (Masson) vol. 2, 137 (1967-1968)
- (12) A. Perrin, C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, R. Brochu et J. Padiou - *Cristallogénèse Expérimentale*, Colloque 1972 à Rennes Groupe français de croissance cristalline, p. 141

- (13) J. P. Rannou et M. Sergent - C. R. Acad. Sci. 265 C, 734 (1967)
- (14) J. Y. Le Marouille - Thèse 3e cycle, Rennes 1972
- (15) G. Banulescu - Ann. Chim. Anal. 12, 259 (1930)
- (16) F. et W. Treadwell - Manuel de Chimie Analytique 2 (1948)
- (17) L. Rabardel, M. Pouchard et P. Hagenmuller - Mat. Res. Bull. 6, 1325 (1971)
- (18) J. Karle et I. L. Karle - Acta Cryst. 21, 849 (1966)
- (19) J. Karle et H. Hauptmann - Acta Cryst. 9, 635 (1956)
- (20) I. L. Karle, K. S. Dragonette et S. A. Brenner - Acta Cryst. 19, 713 (1965)
- (21) V. Vand, P. F. Eiland et R. Pepinsky - Acta Cryst. 10, 303 (1957)
- (22) F. H. Moore - Acta Cryst. 16, 1169 (1963)
- (23) C. T. Prewitt - Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program, SFLS-5 (1966)
- (24) G. H. Stout et L. H. Jensen - "X-Ray Structure Determination", Mac Millan Company, New-York p. 456 (1968)
- (25) R. C. G. Killeen et J. L. Lawrence - Acta Cryst. 25, 1750 (1969)
- (26) D. F. Grant, R. C. G. Killeen et J. L. Lawrence - Acta Cryst. 25, 374 (1969)
- (27) W. C. Hamilton - Acta Cryst. 18, 502 (1965)
- (28) B. N. Figgis et J. Lewis - Technique of Inorganic Chemistry : Magnetochemistry, Edit. Jonassen, Weissberger I. P., vol. IV, 137 (1965)
- (29) Y. Colin - Thèse d'état, Rennes 1966
- (30) W. Mercouroff - Aspects Modernes de la Physique des solides (Masson) p. 115 (1969)
- (31) Ø Fischer - Helv. Phys. Acta 45, 331 (1972)
- (32) F. Kadijk, R. Huisman et F. Jellinek - Acta Cryst. B24, 1102 (1968)
- (33) A. F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wagner et F. Jellinek - Acta Cryst. B24, 1614 (1968)
- (34) J. G. Smegil - J. of Solid State Chem. 3, 248 (1971)
- (35) K. Selte et A. Kjekshus - Acta Cryst. 17, 1568 (1964)

- (36) B. E. Brown - Acta Cryst. 20, 268 (1966)
- (37) N. W. Alcock et A. Kjekshus - Acta Chem. Scand. 19, 79 (1965)
- (38) J. C. Wildervanck et F. Jellinek - J. Less Common Metals 24, 73 (1971)
- (39) Interatomic Distances Chemical Society n° 11 (1958)
- (40) R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent - C. R. Acad. Sci. 267C, 1135 (1968)
- (41) J. Guillevic, R. Chevrel, M. Sergent et D. Grandjean - Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93, 495 (1970)
- (42) R. Chevrel, J. Guillevic et M. Sergent - C. R. Acad. Sci. 271C, 1240 (1970)
- (43) J. Guillevic, J. Y. Le Marouille et D. Grandjean - Acta Cryst. B30, Part 1, 111 (1974)
- (44) G. N. Ramachandran et R. Srinivasan - Acta Cryst. 12, 410 (1959)
- (45) M. Chevreton - Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 90, 592 (1967)
- (46) M. Chevreton, E. F. Bertaut, S. Brunié - Bull. Soc. Scient. Bretagne 39, 77 (1964)
- (47) P. Poix - C. R. Acad. Sci. 277C, 1017 (1973)
- (48) J. M. Van Den Berg - Inorg. Chimica Acta, 2-3 september, 216 (1968)
- (49) K. Anzenhofer et J. J. De Boer - Acta Cryst. B25, 1419 (1969)
- (50) R. Huisman, R. De Jonge, C. Haas et F. Jellinek - J. Solid State Chem. 3, 56 (1971)
- (51) J. A. Wilson et A. D. Yoffee - Advan. Phys. 18, 193 (1969)
- (52) A. F. Wells - "Structural Inorganic Chemistry" 2è édition, Clarendon Press, Oxford, p. 281
- (53) A. Meerschaut et J. Rouxel - C. R. Acad. Sci. 277C, 163 (1973)
- (54) B. N. Figgis et J. Lewis - Progr. in Inorganic Chemistry (Cotton I. P.) vol. 6, 37 (1964)
- (55) P. W. Selwood - Magnetochemistry (I. P.) 1963
- (56) M. B. Vellinga, R. De Jonge et C. Haas - J. Solid State Chem. 2, 299 (1970)

- (57) E. Revolinsky et D. J. Beerntsen - J. Phys. Chem. Solids 27, 523 (1966)
- D. Puotinen et R. E. Newnham - Acta Cryst. 14, 169 (1961)
- (58) E. Revolinsky et D. J. Beerntsen - J. Appl. Phys. 35, 2086 (1964)
- (59) R. De Jonge - Dissertation, Groningen, 1970
- (60) M. C. Baird - Progress. in Inorganic Chemistry, Edit. Cotton, 9, 1 (1968)
- R. B. King - Progress in Inorganic Chemistry, Edit. Lippard, 15, 287 (1972)
- F. A. Cotton et T. E. Haas - Inorg. Chem. 3, 10 (1964)
- (61) O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean - J. Solid State Chem. 6, 48 (1973)
- (62) M. Spiesser - Thèse d'Etat, Nantes 1971
- (63) O. Bars, D. Grandjean, A. Meerschaut et M. Spiesser - Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93, 498 (1970)
- (64) A. A. Opalovski et V. E. Fedorov - Izvest. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater. 2, 3, 443 (1966)
- V. V. Bakakine, Y. I. Mironov, A. A. Opalovski et V. E. Fedorov - Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. SSSR 3, 98 (1966)
- (65) M. Spiesser, J. Rouxel, M. Kerriou et G. Goureaux - Bull. Soc. Chim. 5, 1427 (1969)
- M. Spiesser, C. Marchal et J. Rouxel - C. R. Acad. Sci. 266C, 1583 (1968)
- M. Spiesser et J. Rouxel - C. R. Acad. Sci. 265C, 92 (1967)
- (66) E. Wendehorst - Z. Anorg. Allgem. Chem. 173, 268 (1928)
- (67) A. Morette - Ann. Chim. 19, 130 (1944)
- (68) M. Marezio, P. D. Dernier, J. P. Remeika, E. Corenzwit et B. T. Matthias - Mat. Res. Bull. 8, 657 (1973)
- (69) J. Guillevic, O. Bars et D. Grandjean - J. Solid State Chem. 7, (1973)
- (70) H. Le Strat - Thèse 3e cycle, Rennes, 1973
- (71) R. Collongues - La non-stoechiométrie, Edit. Masson, p. 67 (1971)
- (72) A. Magneli et B. Blomberg - Acta Chem. Scand. 5, 372 (1951)

- (73) J. Caly, M. Pouchard, A. Casalot et P. Hagemmüller - Bull. Soc. Fr. Crist. Minér. 90, 544 (1967)
- (74) R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent - IV International Conf. on Solid Comp. of Transition Elements, Genève, avril 1973
- (75) "International Tables for X-Ray Crystallography" vol. II, p. 302
- (76) H. Schäfer, H.G. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle et H. Baumann - Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 281 (1967)
- (77) A.C. Lawson - Mat. Res. Bull. 7, 773 (1972)
- (78) N. Morton, J.G. Booth et C.F. Woodhead - J. Less Common Metals 34, n°1, 125 (1974)
- (79) R. Viswanathan et A.C. Lawson - Science, 177, 267 (1972)
- (80) B.T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper et H.E. Barz - Science, 175, 1465 (1972)
- (81) Ø. Fischer, R. Odermatt, G. Bongi, H. Jones, R. Chevrel et M. Sergent - Physics Letters, 45A, 2, 87 (1973)
- (82) R. Odermatt - Diplôme, Genève, 1973
R. Odermatt, Ø. Fischer, H. Jones et G. Bongi - à paraître
- (83) F. Hulliger - Structure and Bonding (Springer-Verlag, Berlin), 4, 189 (1968)
- (84) J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer - Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- (85) S. Foner, E.J. Mac Niff Jr, B.T. Matthias, T.H. Geballe, R.H. Willens et E. Corenzwit - Phys. Letters 31A, 7, 349 (1970)
- (86) N.R. Werthamer, E. Helfand et P.C. Hohenberg - Phys. Rev. 147, 295 (1966)
- (87) B.T. Matthias - La Recherche, 4, 319 (1973)
- (88) J. Revelli - Thèse, Sanford
- (89) H.E. Barz, A.S. Cooper, E. Corenzwit, M. Marezio, B.T. Matthias et P.H. Schmidt - Science 175, 884 (1972)

VU :

Le Président de la Thèse

VU :

Le Directeur de Thèse

VU et APPROUVE

RENNES, le

Le Directeur de l'U.E.R.

VU et PERMIS D'IMPRIMER

RENNES, le

Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD

